

Beschreibung von Grenzflächen-induzierten elektronischen Phasen in Oxid-Heterostrukturen mittels Dichtefunktionaltheorie



Dissertation der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am

14.07.2015

von

David Doennig

1. Gutachter:

Prof. Dr. Rossitza Pentcheva

2. Gutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Schmahl

Tag der Disputation:

14.12.2015

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1 Einleitung	3
2 Methoden	7
2.1 Die Vielelektronen-Schrödinger Gleichung	7
2.1.1 Born-Oppenheimer Näherung	8
2.1.2 Das Variationsprinzip	8
2.2 Dichtefunktionaltheorie	9
2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme	9
2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen	10
2.2.3 Spindichtefunktionaltheorie	12
2.2.4 Austausch-Korrelationsfunktionale	12
2.2.5 Beschreibung stark korrelierter Systeme	13
2.3 Bandstrukturmethoden	14
2.3.1 Augmented Plane Wave - Methode (APW)	14
2.3.2 Linearisierte APW-Methode (LAPW)	17
2.4 WIEN2k Softwarepaket	17
2.4.1 Dateien und Programmfluss	17
2.4.2 Rechnerische Details	18
3 Ergebnisse und Diskussion	21
4 Manuskript 1	37
5 Manuskript 2	45
6 Manuskript 3	53
Literaturverzeichnis	61
Liste der Publikationen	65

Zusammenfassung

Komplexe Oxidheterostrukturen zeigen eine breite Variabilität von funktionellen Eigenschaften und elektronischen Zuständen, welche nicht in den Volumenmaterialien vorhanden sind. Die vielfältige Funktionalität fordert ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen und Kontrollparameter der elektronischen Rekonstruktion. Materialspezifische Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und zusätzlichem Coulomb-Wechselwirkungsterm wurden durchgeführt, um die Rolle der kristallographischen Orientierung, der polaren Diskontinuität, der Symmetriebrechung und der Verspannung im Hinblick auf die Entstehung von neuen Phasen zu untersuchen.

Als erstes wurde die Entstehung von elektronischen Phasen in (001)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergittern als Funktion von der Verspannung und der SrTiO_3 Schichtdicke untersucht. Für $N = 2$ zeigen die Berechnungen die Ausbildung eines ladungsgeordneten Zustands mit Ti^{3+} und Ti^{4+} Plätzen und einer unerwarteten orbitalen Rekonstruktion, nämlich mit alternierenden d_{xz} and d_{yz} Orbitalen an den Ti^{3+} Positionen. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu dem d_{xy} Zustand, welcher nur für einen reduzierten c Parameter bei a_{SrTiO_3} auftritt. Bei a_{LaAlO_3} führt eine Komprimierung des c Parameters zu einem Dimer-Mott Isolator mit alternierenden d_{xz} , d_{yz} Plätzen und einer beinahe verschwindenden Bandlücke. Oberhalb einer kritischen Schichtdicke von $N = 3$ (a_{SrTiO_3}) und $N = 4$ (a_{LaAlO_3}) tritt ein Isolator-Metall Übergang auf, wobei das extra $e/2$ Elektron je Grenzfläche über den gesamten SrTiO_3 Teil verteilt wird. An der Grenzfläche wird ein d_{xy} Orbital besetzt und in den inneren Schichten findet man eine gemischte $d_{xz} + d_{yz}$ Orbitalbesetzung.

Im Vergleich zu den viel untersuchten (001)-orientierten Systemen, versprechen auch die (111)-orientierten Perowskit-Übergitter mit ihrer verschiedenartigen Topologie (äquivalent zu dem planaren Gitter von Graphen), das Auftreten neuartiger elektronischer Phasen. Die Ergebnisse für (111)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergitter mit n -Typ Grenzflächen zeigen eine Vielzahl an konkurrierenden Grundzuständen, wie ladungsgeordnete Zustände mit unterschiedlicher Orbitalpolarisation (selektive e'_g , a_{1g} oder d_{xy} Orbitalbesetzung) oder Zustände mit Dirac-Punkten in der Bandstruktur. Diese verschiedenen Phasen werden durch das Zusammenspiel von SrTiO_3 Schichtdicke und Kristallfeldaufspaltung, welche mit dem lateralen Gitterparameter der Heterostruktur verknüpft ist, gesteuert. Die SrTiO_3 Bilage, welche ein gewelltes Honigwabengitter bildet, besitzt unter Zugspannung einen Dirac-Punkt in der Bandstruktur. Symmetriebrechung überführt das System in einen ladungsgeordneten Zustand und es kommt zur Öffnung einer Bandlücke. Mit Erhöhung der SrTiO_3 Schichtdicke tritt ein Isolator-Metall Übergang auf.

Zum Schluss werden theoretische Untersuchungen zu (111)-orientierten Perowskit-

Übergittern gezeigt, welche das korrelierte Metall LaNiO_3 und den Bandisolator LaAlO_3 enthalten. Die Berechnungen zeigen ein reiches Spektrum an elektronischen Phasen in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{LaNiO}_3)_N(111)$ Übergittern als Funktion der LaNiO_3 and LaAlO_3 Schichtdicke N und M . Im Doppelperowskit 1/1 System, führt eine Jahn-Teller Verzerrung mit d_{z^2} Orbitalpolarisation zu einer ferromagnetischen Mott-isolierenden Phase. Eine solche Orbitalpolarisation wurde für Nickelate bisher nicht beobachtet. Für die LaNiO_3 Doppelschicht ($N = 2$) erhält man eine Bandstruktur mit Dirac-Punkt, während Symmetriebrechung zu einer Öffnung einer Bandlücke und zur Ausbildung von zwei inäquivalenten Grenzflächen führt. Bei einer Erhöhung der Schichtdicke auf $N = 3$ durchläuft das System einen Metall-Isolator Übergang, wobei die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die e_g -Zustände von den Grenzflächen Ni bestimmt wird. Antiferromagnetische Anordnungen erlauben die Kombination von Mustern aus der Doppellage- und der Monolage-Bandstruktur für das Design neuer Phasen.

1 Einleitung

Übergangsmetalloxide zeigen eine Reihe an interessanten Eigenschaften wie Metall-Isolator-Übergänge, Supraleitung, Magnetismus oder Ferroelektrizität [1–3]. Eine weitere spannende Eigenschaft ist das Auftreten des kolossalen Magnetowiderstands in manchen Oxiden [4]. Oxid-Heterostrukturen bieten nicht nur die Möglichkeit die vielfältigen Eigenschaften der Übergangsmetalloxide in einem Verbundwerkstoff zu vereinen, sondern auch die Stabilisierung neuartiger elektronischer Phasen an der Grenzfläche, die nicht in den Ausgangsmaterialien vorhanden sind [5, 6]. Unter der Vielzahl an möglichen Systemen, sind die (001)-orientierten Übergitter aus den beiden Bandisolatoren Lanthanaluminat (LaAlO_3) und Strontiumtitanat (SrTiO_3) besonders intensiv untersucht worden. An der Grenzfläche zwischen den beiden Volumenmaterialien findet man die Bildung eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG), Magnetismus, Supraleitung und sogar die Koexistenz dieser Phasen [6–14]. Erste Elektronik-Bauelemente mit dieser Materialkombination sind bereits in der Entwicklung [15]. Die gezielte Herstellung von oxidbasierten Schichtstrukturen mit neuartigen elektronischen Eigenschaften erfordert ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge an der Grenzfläche. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von quantenmechanischen Simulationen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT), das Verhalten solcher Materialien auf atomarer Skala zu berechnen.

Neben den intensiv untersuchten (001)-orientierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Grenzflächen, findet man auch in anderen Übergittern interessante Ergebnisse [16–18]. Kürzlich veröffentlichte experimentelle Untersuchungen an $\text{GdTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern haben die Bildung eines 2DEGs mit hoher Ladungsträgerdichte nachgewiesen, wo die Konzentration der Ladungsträger über die Dicke des SrTiO_3 gesteuert werden kann [16]. Diese Ergebnisse haben uns motiviert, die (001)-orientierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter nochmal im Detail zu untersuchen, speziell den Einfluss der SrTiO_3 Schichtdicke auf die elektronische Rekonstruktion. Für das unterschiedliche Verhalten der Übergitter sind neben der Schichtdicke auch die unterschiedlich starken Verkippen und Verdrehungen der Oktaeder von Bedeutung, d.h. die Abweichung der B-O-B Bindungswinkel von 180° , wie sie im idealen kubischen Perowskit ABO_3 vorliegen. Es sei erwähnt, dass frühere theoretische Arbeiten [19, 20] hauptsächlich Übergitter mit tetragonaler Verzerrung untersucht haben, wo auf Grund von Symmetriebeschränkungen nur eine Optimierung der z Position der Atome möglich war. Der Einfluss von Oktaeder Verkippen und Verdrehungen wurde von Zhong und Kelly [21] nur für $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter mit $N = 3$ untersucht. Dagegen war das Ziel unserer Arbeit, diesen Einfluss systematisch als Funktion der SrTiO_3 Schichtdicke ($N = 2 - 4$) zu untersuchen und dabei eine kritische Schichtdicke für den Metall-Isolator Übergang festzulegen. Eine weitere Möglichkeit, das

elektronische Verhalten und die Orbitalpolarisation in Übergittern zu beeinflussen, ist durch Verspannung (Druck- und Zugspannung) [22, 23]. Durch die Verwendung von verschiedenen lateralen Gitterparametern kann das Wachstum des Systems auf unterschiedlich breiten Substraten simuliert werden. Für $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter wurde dieser Kontrollparameter aber bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht [24]. Die systematische Untersuchung des Einflusses der SrTiO_3 Schichtdicke ($N = 2 - 4$), der Oktaeder Verkippen und Verdrehungen und der Verspannung auf die elektronische Rekonstruktion in (001)-orientierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern ist Gegenstand von **Manuskript 1**.

Bisher galt das Interesse von experimentellen [6–14] und theoretischen Untersuchungen [19–21, 25, 26] überwiegend den (001)-orientierten Übergittern. (111)-orientierte Perowskit-Übergitter versprechen allerdings auch ein breites Spektrum an interessanten Eigenschaften. Kürzlich wurde das erfolgreiche Wachstum und die Charakterisierung (inklusive der Beobachtung eines hochbeweglichen Elektronengas) von LaAlO_3 Filmen auf $\text{SrTiO}_3(111)$ berichtet [27]. Im Gegensatz zu der (001)-Orientierung, wo sich in der Perowskitstruktur AO und BO_2 Schichten abwechseln, unterscheidet sich die (111)-Orientierung dahingehend, dass die Stapelfolge jetzt aus AO_3 und B Schichten besteht. Dabei trägt jeweils jede Schicht eine hohe formale Ladung, z.B. $(\text{LaO}_3)^{3-}/\text{Al}^{3+}$ für LaAlO_3 und $(\text{SrO}_3)^{4-}/\text{Ti}^{4+}$ für SrTiO_3 . Der Ladungsunterschied an der Grenzfläche ist aber der gleiche wie für (001)-orientierte Grenzflächen. Es ist genau ein halbes Elektron pro B Kation für die n -Typ Grenzflächen zuviel. Für die (001)-Orientierung ist genau diese polare Diskontinuität für das vielfältige Spektrum an nützlichen Eigenschaften verantwortlich [6–14]. Es stellt sich die Frage, ob ähnliche Phänomene auch für die (111)-Orientierung auftreten. Die (111)-Übergitter unterscheiden sich dabei von (001)-Übergittern in zwei wichtigen Punkten. Zum einen wird in (111)-orientierten Perowskitschichten die Symmetrie des Kristallfelds nach Trigonal (D_{3d}) reduziert. Die Geometrie der (111)-Übergitter spaltet die drei entarteten t_{2g} Niveaus auf in ein a_{1g} Singulett und ein e'_g Dublett [28]. Zum anderen bildet in (111)-orientierten Übergittern jede BO_6 Schicht ein dreieckiges Gitter, wo die B Kationen zueinander übernächste Nachbarn sind. Die Kombination zweier solcher Schichten bildet eine gewellte Honigwabenstruktur. Dieses wabenförmige Gitter ist topologisch äquivalent zu dem planaren Gitter von Graphen. Die Möglichkeit der Ausbildung von Dirac-Punkten auf so einem Gitter wurde von Haldane [29] vorgeschlagen und macht diese Geometrie für weitere Untersuchungen besonders interessant. Ob sich auch an (111)-Grenzflächen ein 2DEG stabilisieren lässt und ähnliche elektronische Phasen wie für die (001)-Grenzflächen auftreten, wurde in **Manuskript 2** untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss von Druck- und Zugspannung auf die relative Abfolge der Orbitale und die Orbitalpolarisation, sowie die Abhängigkeit des elektronischen Verhaltens von der LaAlO_3 bzw. der SrTiO_3 Schichtdicke analysiert.

Bei den in Manuskript 1 und 2 untersuchten Systemen entsteht an der Grenzfläche zwischen dem polaren LaAlO_3 und dem nicht-polaren SrTiO_3 eine Ladungs-Diskontinuität. Für **Manuskript 3** wurden (111)-orientierte Übergitter untersucht,

welche aus den beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und dem korrelierten Metall LaNiO_3 bestehen. LaNiO_3 ist das einzigste Seltenerd-Nickelat, dass bei allen Temperaturen metallisch bleibt, während bei allen anderen Vertretern der Seltenerd-Nickelate ein Metall-Isolator Übergang bei tiefen Temperaturen stattfindet [30, 31]. Im Gegensatz zu den $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern, entsteht an der Grenzfläche zwischen den beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und LaNiO_3 keine Ladungs-Diskontinuität. Zudem liegt jetzt auch ein e_g System vor, anstelle der zuvor besprochenen t_{2g} Systeme. Für (001)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_1/(\text{LaNiO}_3)_1$ Übergitter haben Chaloupka und Khaliullin [32] vorgeschlagen, dass die Entartung der beiden e_g Orbitale durch Anwendung von Druck- oder Zugspannung aufgehoben werden könnte und man eine selektive $d_{x^2-y^2}$ oder d_{z^2} Orbitalbesetzung erhält. Allerdings haben durchgeführte DFT-Berechnungen gezeigt [33–35], dass die e_g Zustände unter Druck- und Zugspannung nahezu entartet bleiben und man folglich keine Orbitalpolarisation beobachtet. Neben den viel untersuchten $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$ (001) Übergittern [36–40], zeigen erste theoretische [41–44] und experimentelle Ergebnisse [45], dass die (111)-Orientierung solcher Übergitter viele interessante und unerwartete Eigenschaften versprechen. In Manuskript 3 wurden deshalb systematisch die elektronischen Eigenschaften von (111)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{LaNiO}_3)_N$ Übergittern mit verschiedenen Dicken M und N untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Kapitel 1 enthält die Einleitung und Motivation, Kapitel 2 beschreibt die Methoden und deren Implementierung im verwendeten Programmcode. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. In den Kapiteln 4, 5 und 6 finden sich die drei veröffentlichten Manuskripte (1), (2) und (3).

- (1) D. Doennig and R. Pentcheva, *Control of orbital reconstruction in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ (001) quantum wells by strain and confinement*, Sci. Rep. **5**, 7909 (2015).
- (2) D. Doennig, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Massive symmetry breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (111) quantum wells: a three-orbital, strongly correlated generalization of graphene*, Phys. Rev. Lett. **111**, 126804 (2013).
- (3) D. Doennig, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Confinement-driven transitions between topological and Mott phases in $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M$ (111) superlattices*, Phys. Rev. B **89**, 121110(R) (2014).

2 Methoden

2.1 Die Vielelektronen-Schrödinger Gleichung

Die stationären Bewegungen von N Elektronen und M Atomkernen im Festkörper werden durch die Vielteilchen-Schrödingergleichung für die Wellenfunktion Ψ_E zur Energie E beschrieben [46]:

$$\hat{H}\Psi_E(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) = E\Psi_E(x_1, x_2, \dots, x_N, X_1, X_2, \dots, X_M) \quad (2.1)$$

wobei $x_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ und $X_I = (\mathbf{R}_I, S_I)$. Die Vektoren \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_I geben den Ort vom i -ten Elektron bzw. I -ten Kern im Raum an. Der Spinfreiheitsgrad von Elektron und Kern wird durch s_i und S_I gekennzeichnet. Ohne Spinanteil lautet die Gleichung wie folgt:

$$\hat{H}\Psi_E(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E\Psi_E(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.2)$$

mit den Abkürzungen $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ und $\{\mathbf{R}_I\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$. Die Anzahl der Teilchen N und M liegt bei einem Festkörper im Bereich der Avogadro-konstante $N_A \approx 10^{23}$ pro mol.

Der Hamiltonoperator für das System aus M Atomkernen der Masse M_I und Kernladungszahl Z_I sowie N Elektronen der Masse m_e lautet:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{en} \\ &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^N \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{J=1}^M \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Der erste Term \hat{T}_e steht für die kinetischen Energie der Elektronen und der zweite Term \hat{T}_n für die kinetischen Energie der Atomkerne. Der Term \hat{U}_{ee} beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Der vorletzte Term \hat{U}_{nn} beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Kerne untereinander. Die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomkernen wird durch den Term \hat{U}_{en} erfasst.

2.1.1 Born-Oppenheimer Näherung

Wegen $m_e/M_I \ll 1$ erfolgt die Bewegung der Kerne viel langsamer als die Bewegung der Elektronen. Die langsame Kernbewegung und die schnelle Bewegung der Elektronen erlaubt es, die Bewegung der Elektronen und der Kerne voneinander getrennt zu betrachten. Dies ist Grundlage der Born-Oppenheimer Näherung [47]. Die Kernkoordinaten werden festgehalten, d.h. $\{\mathbf{R}_I\} = \text{konstant}$. Die Wellenfunktion lässt sich damit in einen elektronischen Teil Ψ_e und einen Teil für die Kernbewegung Ψ_n schreiben:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{fix}\}) \Psi_n(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (2.4)$$

Für feste Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_{fix}\}$ werden die Elektronen durch die Vielelektronen Schrödinger Gleichung beschrieben:

$$\hat{H}_e(\{\mathbf{R}_{fix}\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{fix}\}) = E_e(\{\mathbf{R}_{fix}\}) \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_{fix}\}) \quad (2.5)$$

wobei \hat{H}_e die Kernkoordinaten als festen Parametersatz enthält. Die elektronische Wellenfunktion $\Psi_e(\{\mathbf{r}_i\})$ und der Eigenwert E_e hängen auch parametermäßig von den Kernpositionen ab. In der Born-Oppenheimer Näherung vereinfacht sich der Hamilton-Operator auf drei Terme:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{U}_{ee} \quad (2.6)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^M \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{V_{ext}(\mathbf{r}_i)} \right] + \sum_{j=1}^N \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.7)$$

Der Term $\hat{T}_e + \hat{V}_{en}$ beschreibt den Einteilchen-Anteil des Hamilton-Operators und der Elektron-Elektron Wechselwirkungsterm \hat{U}_{ee} beschreibt den Zweiteilchen Anteil. $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ stellt das vorgegebene externe Potential der Kerne dar.

2.1.2 Das Variationsprinzip

Nach der Born-Oppenheimer-Näherung bleibt noch die Vielelektronen Schrödinger Gleichung zu lösen:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) = E_e \Psi_e(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.8)$$

Nach Multiplikation mit der komplex konjugierten Wellenfunktion $\Psi_e^*(\{\mathbf{r}_i\})$ beider Seiten und Integration über sämtlich Koordinaten, erhält man folgenden Ausdruck für den Erwartungswert der Energie:

$$\langle \hat{H}_e \rangle \equiv E = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (2.9)$$

mit den Abkürzungen:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int d^3r \Psi^* \hat{H} \Psi \quad (2.10)$$

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int d^3r \Psi^* \Psi \quad (2.11)$$

Diese Formel erlaubt es, die Energie E zu berechnen, wenn Ψ bekannt ist. Die Schrödingergleichung für N wechselwirkende Teilchen ist aber trotz Born-Oppenheimer Näherung analytisch nicht lösbar. Mit dem Variationsprinzip ist es jedoch möglich, durch Konstruktion einer N -Teilchen Testwellenfunktion Ψ^{test} , Erwartungswerte für die Gesamtenergie zu berechnen:

$$E^{test} = \frac{\langle \Psi^{test} | \hat{H}_e | \Psi^{test} \rangle}{\langle \Psi^{test} | \Psi^{test} \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (2.12)$$

Der Wert von E^{test} ist nach dem Variationsprinzip stets größer, bestenfalls gleich der wahren Energie E_0 des Grundzustands.

2.2 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie, welche auf zwei von Hohenberg und Kohn formulierten Theoremen beruht [48], erlaubt eine Beschreibung des Vielteilchensystems, basierend auf der Elektronendichteverteilung $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.13)$$

$$= \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle \quad (2.14)$$

2.2.1 Hohenberg-Kohn-Theoreme

Die Theoreme von Hohenberg und Kohn sind allgemein für ein wechselwirkendes Vielteilchensystem gültig.

Theorem 1 *Das externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ ist bis auf eine additive Konstante eindeutig durch die Grundzustandsdichte $n_0(\mathbf{r})$ bestimmt. Die Abbildung ist umkehrbar und eindeutig, d.h. zu einem $n_0(\mathbf{r})$ kann es nicht zwei verschiedene externe Potentiale $V_{ext}(\mathbf{r})$ und $V'_{ext}(\mathbf{r})$ geben. Als Konsequenz lässt sich der Erwartungswert jeder Observablen \hat{O} als Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ formulieren:*

$$\exists |\Psi[n]\rangle \rightarrow \langle \hat{O} \rangle = O = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle \equiv O[n] \quad (2.15)$$

Das Funktional für die Gesamtenergie $E[n]$ eines Systems, welches N wechselwirkende Elektronen enthält, lautet:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H}_e | \Psi[n] \rangle \quad (2.16)$$

$$= \langle \Psi[n] | \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} | \Psi[n] \rangle + \langle \Psi[n] | \hat{V}_{ext} | \Psi[n] \rangle \quad (2.17)$$

$$= T_e[n] + U_{ee}[n] + V_{ext}[n] \quad (2.18)$$

Theorem 2 *Das Energiefunktional $E[n]$ genügt dem Variationsprinzip, d.h. $E[n]$ wird durch die Grundzustandsdichte n_0 minimiert. Die Minimierung von $E[n]$ erfolgt durch Variation einer Testdichte $n(\mathbf{r})$:*

$$E[n] \geq E[n_0] = E_0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} = 0 \quad (2.19)$$

Das erste Theorem erlaubt das Rechnen mit der Elektronendichte n anstelle der Gesamtwellenfunktion. Das zweite Theorem erlaubt die Grundzustandsdichte durch Variation des Energiefunktionals nach der Dichte zu finden.

2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Um einen Ausdruck für das Energiefunktional $E[n]$ zu bekommen, bildeten Kohn und Sham [49] das wechselwirkende Elektronensystem auf ein System nicht-wechselwirkender Quasiteilchen ab:

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] \quad (2.20)$$

$$= \langle \Phi^{nw}[n] | \hat{T} | \Phi^{nw}[n] \rangle + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

Wobei $|\Phi^{nw}[n]\rangle$ die Vielteilchen-Wellenfunktion ist und $T[n]$ das Funktional der kinetischen Energie des Systems aus N nicht wechselwirkenden Teilchen. Die Dichte des Systems wird über einen Satzes von Einteilchenzuständen dargestellt:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.22)$$

Das Funktional für die kinetische Energie hat die Form:

$$T[n] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^N \langle \phi_k([n], \mathbf{r}) | \nabla^2 | \phi_k([n], \mathbf{r}) \rangle \quad (2.23)$$

Kohn und Sham machten die Annahme, dass die unbekannte Grundzustandsdichte des wechselwirkenden Hamilton-Operators auch Grundzustandsdichte zu einem

Einteilchen-Hamilton-Operator sein kann (Kohn-Sham System). Um das wechselwirkende System zu beschreiben, machten Kohn und Sham folgenden Ansatz für die Gesamtenergie:

$$E[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + U_C[n] + E_{XC}[n] \quad (2.24)$$

Hierbei ist

$$U_C[n] = \frac{e^2}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.25)$$

die Hartree-Energie der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen. Diese Separierung von $E[n]$ definiert das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{XC}[n]$, welches alle komplizierten Vielteilchen-Effekte enthält.

Der Zusammenhang zwischen $n(\mathbf{r})$ und den $\phi_k(\mathbf{r})$ erlaubt es, die Gleichung für die Gesamtenergie $E[n]$ nicht nach der Dichte, sondern nach der noch unbekannten Einteilchen-Wellenfunktionen $\phi_k(\mathbf{r})$ zu variieren. Dies führt zu dem Variationsproblem

$$\delta_{\phi_i^*} \left\{ E[n](\mathbf{r}) - \sum_{j=1}^N \epsilon_j \left(\int d^3r |\phi_j(\mathbf{r})|^2 - 1 \right) \right\} = 0 \quad (2.26)$$

Hierbei wurden die Lagrange'schen Multiplikatoren ϵ_j eingefügt, um der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung

$$\int d^3r |\phi_j(\mathbf{r})|^2 = 1 \quad (2.27)$$

zu genügen. Die Ausführung der Variation ergibt die sogenannten Kohn-Sham Gleichungen:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Die Gleichung ist formal eine Einteilchen-Schrödingergleichung mit einem effektiven Potential

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

Die Kohn-Sham-Gleichungen müssen nun selbstkonsistent gelöst werden. Die Lösung ergibt die exakte Dichte $n(\mathbf{r})$ und Gesamtenergie des Systems.

2.2.3 Spindichtefunktionaltheorie

Die Beschreibung von magnetischen Systemen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie erfordert dessen Erweiterung zur Spindichtefunktionaltheorie. Dazu werden die Hohenberg-Kohn-Theoreme durch Einführung einer Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ erweitert [50]. Die Grundzustandsdichte ist jetzt ein Funktional der beiden Dichten $n(\mathbf{r})$ und $m(\mathbf{r})$, d.h. $E[n, m]$. Statt mit der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ wird jetzt aber mit den Spindichten n^\uparrow, n^\downarrow und der Magnetisierungsdichte $m(\mathbf{r})$ gerechnet:

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

$$m(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

Die Minimierung der Gesamtenergie $E[n, m]$ liefert Kohn-Sham Gleichungen für beide Spinrichtungen ($\sigma = \pm 1/2$):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}[n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})] \right\} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

Das effektive Potential ist gegeben durch:

$$V_{eff} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC,\sigma}([n^\uparrow, n^\downarrow], \mathbf{r}) \quad (2.34)$$

$$= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{XC}[n^\uparrow, n^\downarrow]}{\delta n^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.35)$$

2.2.4 Austausch-Korrelationsfunktionale

In den Kohn-Sham-Gleichungen sind die komplizierten Vielteilcheneffekte in dem Austausch-Korrelationsfunktional $E_{XC}[n]$ zusammengefasst werden. Ziel ist es nun, geeignete Näherungen für E_{XC} zu finden.

Die lokale (Spin) Dichtenäherung (L(S)DA)

Eine gute Approximation ist die lokale Dichtenäherung LDA [51–53]. Im wechselwirkenden inhomogenen System wird jedem endlichen Volumenelement an \mathbf{r} der Wert der Austausch-Korrelations-Energiedichte zugewiesen, die ein freies (homogenes) Elektronengas mit der Dichte $n(\mathbf{r})$ hätte:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{heg}(n(\mathbf{r})) \quad (2.36)$$

Dabei ist ϵ_{xc}^{heg} die Austausch-Korrelationsenergiedichte pro Elektron des homogenen Elektronengases mit der Teilchendichte $n(\mathbf{r})$. Die Erweiterung der LDA auf spinpolarisierte Systeme ist als lokale Spindichtenäherung (LSDA) bekannt. Der Ausdruck für das Austausch-Korrelationsfunktional lautet:

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{heg}(n^\uparrow, n^\downarrow) \quad (2.37)$$

Die L(S)DA liefert zuverlässige Resultate für viele Systeme. Die Fehler in den Näherungen für E_X und E_C heben sich gegenseitig auf. Bindungslängen werden jedoch unterschätzt, Bindungsenergien stark überschätzt und Gitterparameter sind typischerweise um etwa 2% kleiner als die experimentellen Werte.

Die generalisierte Gradienten Approximation (GGA)

Ein Versuch, über die L(S)DA hinauszugehen, stellt die sogenannte generalisierte Gradienten Approximation (GGA) dar. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, das Funktional der Austausch-Korrelations-Energie nicht nur durch die lokale Dichte, sondern auch durch den Gradienten dieser lokalen Dichte zu beschreiben:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{heg}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.38)$$

Für spinpolarisierte Systeme lautet der Ausdruck wie folgt:

$$E_{XC}^{GGA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{heg}(n^\uparrow, n^\downarrow, \nabla n^\uparrow, \nabla n^\downarrow) \quad (2.39)$$

Eine bekannte und oft verwendete Implementierung ist die von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE) [54]. Die GGA ist gut geeignet für Systeme mit starker Variation der Elektronendichte. E_X ist kleiner als bei der L(S)DA, was dazu führt, dass Bindungslängen nur leicht überschätzt werden. Bindungsenergien werden besser wiedergegeben. Gitterparameter sind jedoch um etwa 2-3% größer als die experimentellen Werte.

2.2.5 Beschreibung stark korrelierter Systeme

Die LDA- bzw. GGA-Näherung versagt bei der Beschreibung stark korrelierter Systeme, wo die Bandlücken und magnetischen Momente in Übergangsmetalloxiden unterschätzt werden. Zum Beispiel wird für NiO metallisches Verhalten vorhergesagt, obwohl es ein Isolator ist [55].

Die Beschreibung von stark korrelierten Systemen erfordert die Anwendung der LDA+ U Methode [56, 57], welche einen zusätzlichen Parameter U einführt. Damit wird versucht, die starke Lokalisierung der d - bzw. f -Elektronen über eine zusätzliche Coulombwechselwirkungen besser zu beschreiben. Man erweitert das Austausch-Korrelationsfunktional auf die Form:

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} - \frac{U}{2}N(N-1) + \frac{U}{2} \sum_{j \neq k} n_j n_k \quad (2.40)$$

Die Besetzung des k -ten lokalisierten Orbitals ist durch n_k gegeben und die Gesamtzahl aller lokalisierten Elektronen durch $N = \sum_k n_k$.

Für spinpolarisierte Systeme lautet der Ausdruck wie folgt, mit $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ und Austauschparameter J :

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} - UN(N-1) + \frac{J}{2}[N^\uparrow(N^\uparrow-1) + N^\downarrow(N^\downarrow-1)] \\ + \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m\sigma}n_{m'\sigma} + \frac{1}{2}(U-J) \sum_{m \neq m', m', \sigma} n_{m\sigma}n_{m'\sigma} \quad (2.41)$$

2.3 Bandstrukturmethoden

Für periodische Festkörper erfolgt die Umsetzung der Dichtefunktionaltheorie mittels der Kohn-Sham-Gleichungen oft über Bandstrukturmethoden. Hier ist eine geeignete Wahl der Basisfunktionen notwendig. Grundlage ist die Invarianz des Gitterpotentials bezüglich Translation

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (2.42)$$

wobei \mathbf{R}_n ein beliebiger Gittervektor ist. Diese Eigenschaft hat Auswirkung auf die Gesamtwellenfunktion des Kristalls:

$$T_{\mathbf{R}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (2.43)$$

$$= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.44)$$

Dieses wichtige Ergebnis ist als Bloch-Theorem bekannt. Die Schrödingergleichung für ein Elektron im Kristall lautet:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.45)$$

Die verschiedenen Methoden zur Lösung des Bandstrukturproblems unterscheiden sich in der Darstellung der Basis der verwendeten Wellenfunktion.

2.3.1 Augmented Plane Wave - Methode (APW)

Das Kristallpotential eines Festkörpers lässt sich aufteilen in einen Bereich um die Kerne (Muffin-Tin-Kugel) und in einen interstitiellen Bereich. Die Darstellung des Potentials $V(\mathbf{r})$ für diese beiden Bereiche lautet:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & \text{für } r \leq r_{mt} \\ \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n} V_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} & \text{für } r > r_{mt} \end{cases} \quad (2.46)$$

wobei r_{mt} den Muffin-Tin Radius darstellt. Im Bereich zwischen zwei Atomen ist das Potential relativ flach (Entwicklung nach ebenen Wellen), während innerhalb

der Muffin-Tin-Kugeln das Potential als sphärisch symmetrisch angenommen wird. Da in obiger Formulierung des Potentials keine Näherung für dessen Form gemacht wurde, spricht man auch von Full-Potential.

Außerhalb der Muffin-Tin-Kugeln (im interstitiellen Bereich) ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, E) = E \Psi(\mathbf{r}, E) \quad (2.47)$$

eine ebene Welle, mit \mathbf{K}_n als reziproker Gittervektor.

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}(\mathbf{r}, E) = e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.48)$$

Innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln lautet die Schrödingergleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(\mathbf{r}, E) = E \Psi(\mathbf{r}, E) \quad (2.49)$$

Die Wellenfunktion für diesen Bereich lässt sich als Produkt von einem Radialteil und einem winkelabhängigen Teil schreiben:

$$\Psi_{lm}(\mathbf{r}, E) = R_l(r, E) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.50)$$

wobei für den Radialteil die Differentialgleichung

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + V(r) - E \right] R_l(r, E) = 0 \quad (2.51)$$

gilt. Jedoch erfüllt keine dieser Partillösungen für ein bestimmtes E die Randbedingungen. Mittels einer Linearkombination dieser Partillösungen kommt man aber zum Ziel:

$$\Psi_{mt}(\mathbf{r}, E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot R_l(r, E) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.52)$$

Kombiniert man die beiden Ansatzfunktionen, so erhält man eine erweiterte ebene Welle (augmented plane wave) APW [58]:

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^{\text{APW}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} & r > r_{mt} \\ \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot R_l(r, E) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & r \leq r_{mt} \end{cases}$$

Die Funktion im Inneren der Muffin-Tin Kugel ist stetig, außer auf der Oberfläche der Muffin-Tin Kugel. Die Koeffizienten $A_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)$ werden aus der Bedingung

der Stetigkeit am Sphärenrand bestimmt. Dazu setzt man die beiden Funktionen auf der Oberfläche der Muffin-Tin Kugel gleich

$$\Psi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}(\mathbf{r}, E) = \Psi_{mt}(\mathbf{r}, E)|_{|\mathbf{r}|=r_{mt}} \quad (2.53)$$

wobei die ebene Welle nach sphärischen Besselfunktionen $j_l(kr)$ entwickelt wird. Man erhält

$$A_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) = 4\pi \cdot i^l \cdot j_l(|\mathbf{k} + \mathbf{K}_n|r_{mt}) \cdot Y_{lm}^*(\vartheta_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}, \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}) \cdot \frac{1}{R_l(r_{mt}, E)} \quad (2.54)$$

Als Ansatz für die Gesamtwellenfunktion verwendet man eine Linearkombination von APWs:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}_n} c_{\mathbf{K}_n} \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^{\text{APW}}(\mathbf{r}, E) \quad (2.55)$$

Die Variationsparameter $c_{\mathbf{K}_n}$ werden jetzt über folgendes Eigenwertproblem bestimmt:

$$[\underline{H}^{\mathbf{k}}(E) - E_{j\mathbf{k}} \underline{Q}^{\mathbf{k}}(E)] \underline{c}^{j\mathbf{k}} = \underline{0} \quad (2.56)$$

Im Ausdruck für die Wellenfunktion innerhalb der Muffin-Tin Kugel wird über eine unendliche Anzahl an Termen summiert. In der Praxis bricht man jedoch die Summation bei einem bestimmten Wert l_{max} ab. Für ein gegebenes l_{max} haben die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} maximal $2l_{max}$ Knoten auf der Kugeloberfläche. Damit die Entwicklung nach ebenen Wellen außerhalb der Muffin-Tin Kugeln stetig an die Funktion im Inneren der Muffin-Tin Kugeln anschließt, sollten die ebenen Wellen eine ähnliche Anzahl an Knoten pro Einheitslänge haben. Das bedeutet, dass die ebene Welle mit der kürzesten Wellenlänge $\lambda = 2\pi/K_{max}$, genau

$$\frac{2}{2\pi/K_{max}} = K_{max}/\pi \quad (2.57)$$

Knoten pro Einheitslänge haben sollte. Daraus folgt die Beziehung (mit R_{mt} Radius Muffin-Tin Kugel):

$$\frac{K_{max}}{\pi} = \frac{l_{max}}{\pi R_{mt}} \Rightarrow \quad (2.58)$$

$$R_{mt} K_{max} = l_{max} \quad (2.59)$$

Dieser Ausdruck erlaubt es, bei gegebenem l_{max} , einen guten Wert für K_{max} zu bestimmen, welcher die Genauigkeit der Rechnung bestimmt.

2.3.2 Linearisierte APW-Methode (LAPW)

Die APW-Methode ist relativ unflexibel, da die Radialfunktion $R_l(r, E_l)$ von der Bandenergie E_l abhängt, die anfangs nicht bekannt ist und dafür ein sinnvoller Startwert nötig ist. Um die Flexibilität zu erhöhen, wird eine Taylorreihenentwicklung von R_l bei einer bestimmten Energie E_0 durchgeführt, welche nach dem zweiten Term abgebrochen wird:

$$R_l(r, E_l) = R_l(r, E_0) + \dot{R}_l(r, E_0)(E_0 - E_l) + \ddot{R}_l(r, E_0)\frac{(E_0 - E_l)^2}{2} \quad (2.60)$$

Die linear erweiterten ebenen Wellen (LAPW) [59] lauten:

$$\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}_n}^{\text{LAPW}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K}_n)\cdot\mathbf{r}} & r > r_{mt} \\ \sum_{lm} (A_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)R_l(r, E_0) + B_{lm}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)\dot{R}_l(r, E_0))Y_{lm}(\vartheta, \varphi) & r \leq r_{mt} \end{cases}$$

Die zwei unbekannten Koeffizienten A_{lm} und B_{lm} werden über zwei Randbedingungen (Stetigkeit und Differenzierbarkeit am Spärenrand) bestimmt. Die Funktion innerhalb der Muffin-Tin Kugel und die ebenen Wellen außerhalb müssen auf der Oberfläche der Muffin-Tin Kugel in Wert und Steigung übereinstimmen. Gleichsetzen der beiden Funktionen an der Kugeloberfläche und Entwicklung der ebenen Wellen nach sphärischen Besselfunktionen $j_l(kr)$ liefert schließlich die beiden Koeffizienten.

2.4 WIEN2k Softwarepaket

2.4.1 Dateien und Programmfluss

Für die quantenmechanischen Simulationen in dieser Arbeit wurde das WIEN2k Programmpaket verwendet [60]. Das Programmpaket erlaubt die Durchführung von Elektronenstrukturechnungen von Festkörpern auf Basis der Dichtefunktionaltheorie. Die Bandstrukturechnungen basieren auf einer Full-Potential, (linear) erweiterten ebenen Wellen ((L)APW) Methode. Dieser Ansatz stellt eine der genauesten Bandstrukturmethoden dar. Die Berechnung einer selbstkonsistenten Bandstruktur mit WIEN2k erfolgt in mehreren Schritten. Jeder Teilschritt wird dabei von einem eigenen Programm durchgeführt:

DSTART bildet eine Startdichte ρ durch Superposition von sich überlappenden atomaren Elektronendichten.

LAPW0 generiert das Kristallpotential $V = V_C + V_{XC}$ aus der Elektronendichte ρ . Das Coulombpotential V_C wird über die Poisson-Gleichung ermittelt und das

Austausch-Korrelationspotential V_{XC} in LDA- bzw. GGA-Näherung bestimmt.

LAPW1 berechnet durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators die Eigenwerte E_k und Eigenvektoren Ψ_k für die Valenzzustände.

LAPW2 errechnet die Elektronendichte der Valenzzustände ρ_{val} aus den entsprechenden Eigenvektoren Ψ_k .

LCORE errechnet die Elektronendichte der Kernzustände ρ_{core} aus den entsprechenden Eigenvektoren Ψ_{nl} .

MIXER mischt die Eingabedichte $\rho_{val} + \rho_{core}$ und die alte Ausgabedichte ρ_{old} zu einer neuen Ausgabedichte ρ_{new} , welche für die nächste Iteration verwendet wird.

In Abbildung 2.1 ist ein Flußdiagramm zur Berechnung einer selbstkonsistenten Bandstruktur mit WIEN2k dargestellt [60].

2.4.2 Rechnerische Details

Als Basisfunktionen wurden (linear) erweiterte ebene Wellen (L)APW verwendet. Für das Austauschkorrelationsfunktional wurde die GGA-Näherung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE-GGA) verwendet. Für die einzelnen Atome in den Übergittern wurden die folgenden Muffin-Tin-Radien verwendet: Ni(1.80 au), Ti(1.80 au), Al(1.70 au), La(2.30 au), Sr(2.30 au) und O(1.60 au). Innerhalb der Muffin-Tin Radien wurden die Kugelflächenfunktionen Y_{lm} der Wellenfunktion bis $l_{max} = 10$ entwickelt. Die Entwicklung nach ebenen Wellen außerhalb der Muffin-Tin-Radien erfolgte bis zu einem K_{max} -Wert von 5 au^{-1} . Das entspricht einem Energiewert von etwa 340 eV. Die k-Punkte für die Integration über die Brillouin-Zone wurden nach dem Verfahren von Monkhorst und Pack bestimmt [61], wobei für jedes Übergitter 700k Punkte verwendet wurden. Um Korrelationseffekte zu berücksichtigen, wurden die Rechnungen mit der GGA+ U Methode durchgeführt. Für die Ti und Ni 3d-Orbitale wurde $U_{Ti,Ni} = 5.0 \text{ eV}$ und $J_{Ti,Ni} = 0.7 \text{ eV}$ und für die La 4f Zustände $U_{La} = 8.0 \text{ eV}$ verwendet. Die Berechnung der elektronischen Struktur wurde mit einer Genauigkeit von 10^{-5} Ry durchgeführt. Die Struktur wurde solange optimiert, bis die auftretenden Kräfte unter 1 mRy/bohr reduziert waren.

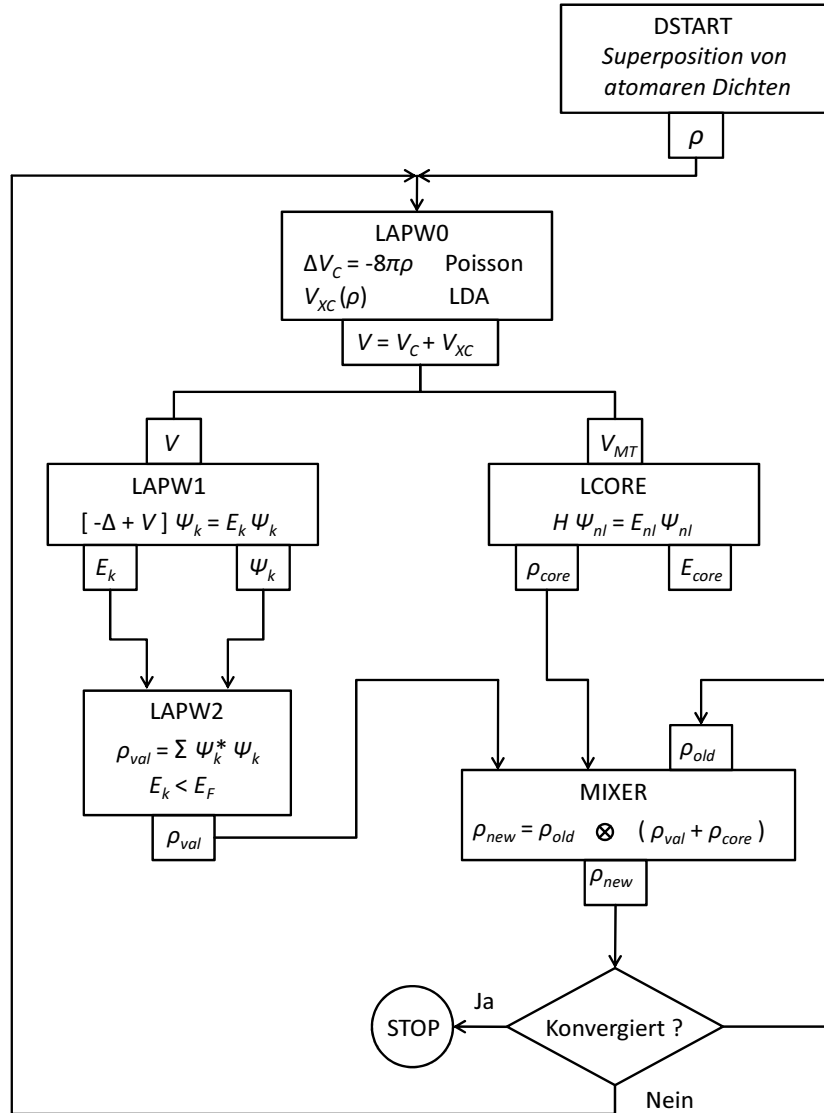


Abbildung 2.1: Flußdiagramm zur iterativen Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen bzw. zur Berechnung einer selbstkonsistenten Bandstruktur mit WIEN2k [60].

3 Ergebnisse und Diskussion

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung neuartiger elektronische Phasen in Perowskit-Übergittern mittels DFT-Berechnungen.

Das erste untersuchte System besteht aus den beiden Perowskiten LaAlO_3 und SrTiO_3 . Stapelung der Volumenmaterialien in (001)- und (111)-Richtung erzeugt zwei unterschiedlich orientierte Übergitter. In beiden Fällen entsteht an der Grenzfläche zwischen dem polaren LaAlO_3 und dem nicht-polaren SrTiO_3 eine Ladungs-Diskontinuität. Die zusätzlichen Elektronen, welche auf Grund der elektronischen Rekonstruktion entstehen, besetzen die t_{2g} Zustände. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Manuskript 1** und **Manuskript 2** publiziert.

Das zweite untersuchte System sind (111)-orientierte Übergitter, welche aus den beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und dem korrelierten Metall LaNiO_3 bestehen. Im Gegensatz zu den $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern, entsteht an der Grenzfläche zwischen den beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und LaNiO_3 keine Ladungs-Diskontinuität. Zudem liegt jetzt ein e_g System vor, da Ni^{3+} (d^7) in LaNiO_3 formal ein Elektron in den e_g Orbitalen hat. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Manuskript 3** publiziert.

Kontrolle der elektronischen Rekonstruktion in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ (001) Quantentöpfen durch Verspannung und Confinement

Die beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und SrTiO_3 kristallisieren in der Perowskit-Struktur ABO_3 . Eine Stapelung der beiden Volumenmaterialien LaAlO_3 und SrTiO_3 in (001)-Richtung generiert eine Heterostruktur mit alternierenden AO_2 - und BO -Schichten [Abbildung 3.1(a)]. LaAlO_3 besteht formal aus einfach positiv und negativ geladenen Lagen, während SrTiO_3 aus formal neutralen Schichten besteht. An der n -Typ Grenzfläche (LaO und TiO_2 Stapelung) zwischen dem polaren LaAlO_3 und dem nicht-polaren SrTiO_3 entsteht eine Ladungs-Diskontinuität. Dieser Ladungsunterschied an der Grenzfläche wird als Ursache für das Auftreten der vielfältigen Eigenschaften betrachtet [6–10, 12–14]. Vorangegangene DFT-Untersuchungen an tetragonalen $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) Übergittern haben gezeigt, dass der Ladungsunterschied an der Grenzfläche durch elektronische Rekonstruktion ausgeglichen wird [11, 20, 21, 25]. Die t_{2g} Entartung an der Grenzfläche wird aufgehoben und es entsteht ein energetisch tiefer liegender d_{xy} Zustand und zwei entartete, energetisch höher liegende d_{xz} und d_{yz} Zustände. Durchgeführte GGA+ U Rechnungen [20] zeigen die Ausbildung eines ladungsgeordneten Zustands mit alternieren-

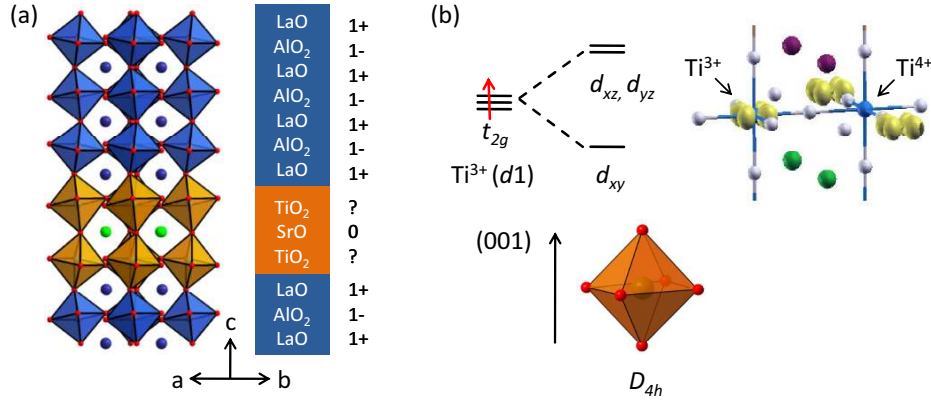


Abbildung 3.1: (a) Seitenansicht eines $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_2(001)$ Übergitters mit zwei n -Typ Grenzflächen und den formalen Ladungen in den jeweiligen Schichten. (b) Aufspaltung der t_{2g} Orbitale in ein d_{xy} und zwei entartete d_{xz}, d_{yz} Zustände durch tetragonale Verzerrung der TiO_6 -Okttaeder an der Grenzfläche.

den Ti^{3+} und Ti^{4+} Positionen an der Grenzfläche und eine d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen [Abbildung 3.1(b)]. Neben den intensiv untersuchten (001)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)/(\text{SrTiO}_3)$ Grenzflächen [6–14], findet man auch in anderen Übergittern interessante Ergebnisse. Kürzlich veröffentlichte experimentelle Untersuchungen an $\text{GdTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern haben die Bildung eines 2DEGs mit hoher Ladungsträgerdichte nachgewiesen, wo die Konzentration der Ladungsträger über die Dicke des SrTiO_3 gesteuert werden kann [16]. Für sehr schmale SrTiO_3 Quantentöpfe tritt ein Metall-Isolator Übergang auf [17]. Im Gegensatz dazu bleibt das analoge $\text{SmTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter, unabhängig von der SrTiO_3 Schichtdicke, metallisch [18]. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Systeme wird mit den unterschiedlich starken Verdrehungen und Verkippungen der Oktaeder, die durch GdTiO_3 und SmTiO_3 induziert werden, in Verbindung gebracht.

Diese Ergebnisse haben uns motiviert, die (001)-orientierten $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter erneut zu untersuchen, um systematisch den Einfluss der SrTiO_3 Schichtdicke auf die elektronische und orbitale Rekonstruktion zu untersuchen. Um den Einfluss der Oktaeder Verkippung und Verdrehungen zu berücksichtigen, wurde die Symmetrie der tetragonalen Übergitter vollständig gebrochen (P1 Symmetrie). In dieser Aufstellung ist eine strukturelle Optimierung aller Atomkoordinaten möglich. Als dritter Kontrollparameter wurde der Einfluss von Verspannung auf die elektronischen Eigenschaften der Übergitter untersucht. Dabei wurde für Druckspannung der laterale Gitterparameter von LaAlO_3 ($a_{\text{LAO}} = 3.79 \text{ \AA}$) und für Zugspannung der laterale Gitterparameter von SrTiO_3 ($a_{\text{STO}}^{\text{GGA}} = 3.92 \text{ \AA}$) verwendet.

In den Abbildungen 3.2 und 3.3 sind die Resultate für n -Typ (001)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergitter unter Zugspannung (a_{STO}) mit verschiedener Dicke des SrTiO_3 ($N = 2 - 4$) dargestellt. Für den c Parameter des Übergitters, der das Volumen der entsprechenden Ausgangsverbindungen erhält, bildet sich einen ladungsgeordneter ferromagnetischer Isolator mit alternierenden Ti^{3+} und Ti^{4+} Po-

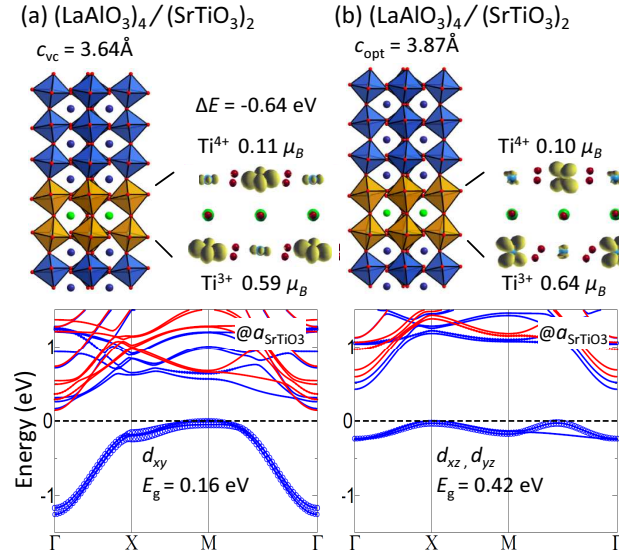


Abbildung 3.2: Seitenansicht der relaxierten Struktur, Elektronendichteverteilung, integriert über besetzte Ti 3d Zustände im Intervall $E_F - 1.5$ eV und E_F und Bandstruktur (Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-down Kanal) für $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_2(001)$ Übergitter unter Zugspannung (a_{STO}). (a) $N = 2$ ist ein ladungsgeordneter ferromagnetischer Isolator mit d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen für den volumenerhaltenden c Parameter und (b) mit d_{xz} und d_{yz} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen an jeder Grenzfläche für den optimierten c Parameter. ΔE ist der Energieunterschied (in eV pro Ti Position) zwischen den gezeigten Zuständen in (b) und (a).

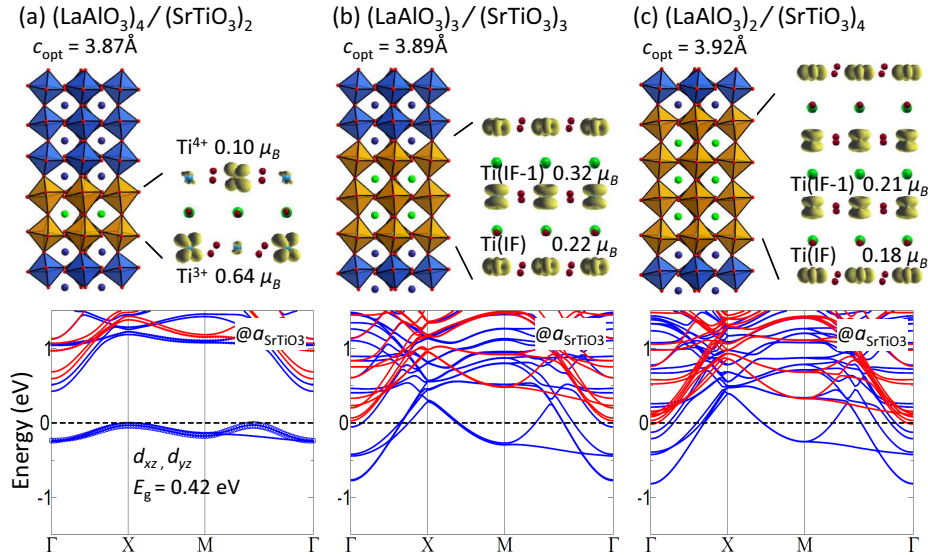


Abbildung 3.3: (b)-(c) Für $N = 3, 4$ SrTiO_3 Schichten ist der ladungsgeordnete Zustand in (a) unterdrückt und das System wechselt vom isolierenden in den metallischen Zustand. An den Ti Positionen an der Grenzfläche ist ein d_{xy} Orbital besetzt und ein $d_{xz} + d_{yz}$ Orbital in den inneren SrTiO_3 Schichten.

sitionen und einer d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen [Abbildung 3.2(a)]. Dieses Ergebnis ist konsistent mit früheren Untersuchungen [19–21]. Eine Optimierung des c Parameters stabilisiert auch einen ladungsgeordneten Zustand, allerdings ist die Orbitalbesetzung jetzt d_{xz} an den Ti^{3+} Positionen der oberen Grenzfläche und d_{yz} an den Ti^{3+} Positionen der unteren Grenzfläche [Abbildung 3.2(b)]. Der Mechanismus der elektronischen Rekonstruktion ist unterschiedlich für die dickeren SrTiO_3 Schichten mit $N = 3$ [Abbildung 3.3(b)] und $N = 4$ [Abbildung 3.3(c)]. Hier ist die extra $e/2$ Ladung von jeder Grenzfläche über den ganzen SrTiO_3 Bereich verteilt. Das führt zu einem Isolator-Metall Übergang mit einer kritischen Dicke von $N_{krit.} = 3$. In beiden Fällen ist der ladungsgeordnete Zustand unterdrückt. An den Ti Positionen an der Grenzfläche ist ein d_{xy} Orbital besetzt und ein $d_{xz} + d_{yz}$ Orbital in den tieferen SrTiO_3 Lagen. Diese Orbitalpolarisation ist ähnlich zu früheren Ergebnissen an $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ Übergittern [11, 20, 25, 26].

In den Abbildungen 3.4 und 3.5 sind die Resultate für n -Typ (001)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergitter unter Druckspannung (a_{LAO}) mit verschiedener Dicke des SrTiO_3 ($N = 2 - 4$) dargestellt. Für die SrTiO_3 Doppelschicht ($N = 2$) ist der Grundzustand unter Druckspannung (a_{LAO}) und optimierten c Parameter [Abbildung 3.4(b)] analog zu dem für a_{STO} [Abbildung 3.2(b)]: eine ladungsgeordnete, isolierende Phase mit Ti^{3+} und Ti^{4+} in einer Schachbrettmuster-Anordnung und einer d_{xz}, d_{yz} Orbitalpolarisation an den Ti^{3+} Positionen an jeder Grenzfläche. Ein interessanter elektronischer Zustand tritt für $N = 2$ auf, wenn der c Parameters des Übergitters auf den Wert vom LaAlO_3 Volumenmaterial komprimiert wird [Abbildung 3.4(a)]: der ladungsgeordnete Zustand verschwindet und es bildet sich ein alternierendes Muster mit einer d_{xz}, d_{yz} Orbitalpolarisation an den Ti Positionen. Charakteristisch für diesen Zustand ist eine sehr kleine Bandlücke (0.07 eV). Dieser so genannte Dimer-Mott-Isolator (DMI) ist analog zu dem vorgeschlagenen Zustand in einem $\text{GdTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter mit einer einzigen SrO Lage [62]. Anders als der entsprechende Fall bei a_{STO} , bleibt die elektronische und orbitale Rekonstruktion für $N = 3$ erhalten [Abbildung 3.5(b)], d.h. ein ladungsgeordneter Zustand mit alternierenden d_{xz}, d_{yz} an den Ti^{3+} Positionen bildet sich an den beiden Grenzflächen, wohingegen die innere Lage aus Ti^{4+} besteht. Ein Isolator-Metall Übergang findet bei einer SrTiO_3 Schichtdicke von $N = 4$ statt [Abbildung 3.5(c)]. Die Unterdrückung des ladungsgeordneten Zustands führt zu der Schließung der Bandlücke. Die Ladung ist über den gesamten SrTiO_3 Teil delokalisiert, mit einer d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti Positionen der beiden Grenzflächen und einer $d_{xz} + d_{yz}$ Orbitalbesetzung in den inneren SrTiO_3 Schichten.

Um den Zusammenhang zwischen elektronischen Eigenschaften und strukturellen Verzerrungen zu untersuchen, wurde eine quantitative Analyse der relaxierten (001)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergitter durchgeführt. Die B-O-B Bindungswinkel in der Perowskit-Struktur ABO_3 stehen in engem Zusammenhang zu den Oktaeder Verkipnungen und bestimmen den Orbitalüberlapp. Sie werden deshalb als Kontrollparameter für den Metall-Isolator Übergang in Übergangsmetalloxiden betrachtet [63, 64]. In Abbildung 3.6 sind die in der Ebene (engl. *in-plane*) und die aus der Ebene heraus (engl. *out-of-plane*) B-O-B Bindungswinkel für die Übergitter

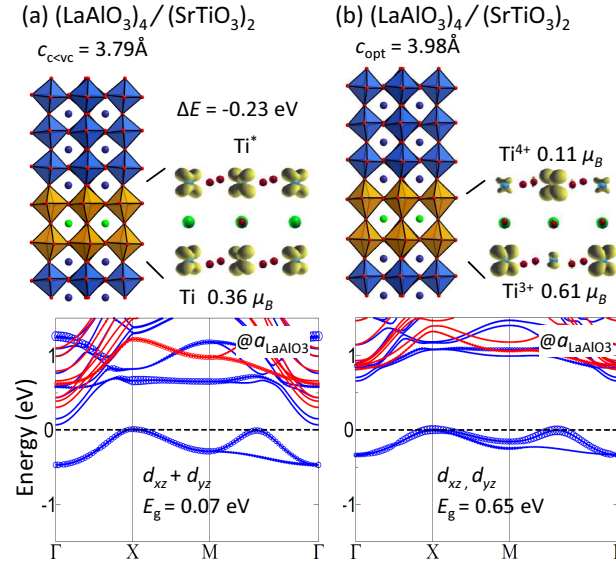


Abbildung 3.4: Wie in Abbildung 3.2, aber für ein $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_2(001)$ Übergitter unter Druckspannung (a_{LAO}). (a) Für $N = 2$ und stark komprimierten c Parameter erhält man einen Dimer-Mott Isolator mit alternierender d_{xz} , d_{yz} Orbitalbesetzung an den $\text{Ti}^{3.5+}$ Positionen. (b) Für das optimierte c bildet sich ein ladungsgeordneter Zustand mit d_{xz} und d_{yz} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen an jeder Grenzfläche.

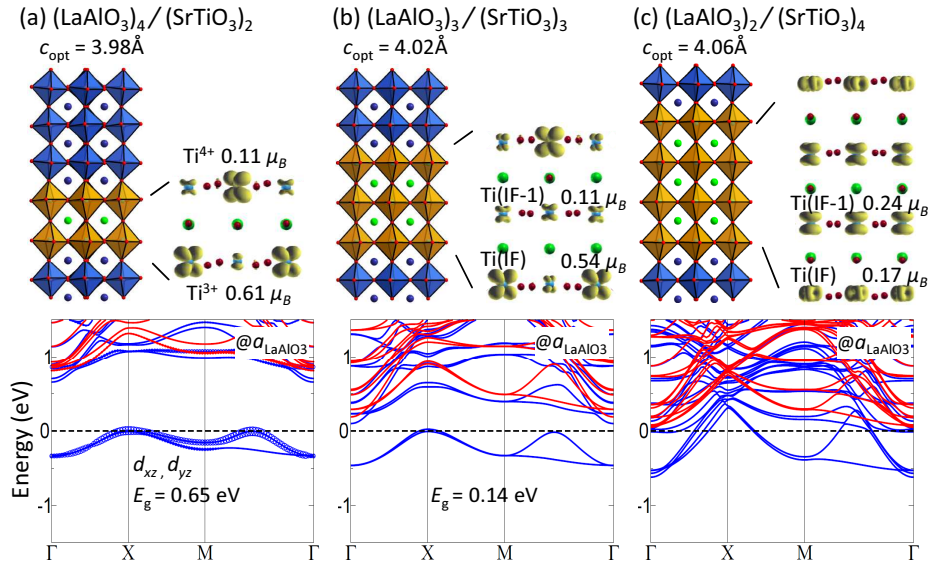


Abbildung 3.5: Wie in Abbildung 3.3, aber für ein $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_2(001)$ Übergitter unter Druckspannung (a_{LAO}). (b) $N = 3$ bildet ähnlich zu (a) einen ladungsgeordneten Zustand mit d_{xz} und d_{yz} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Positionen an jeder Grenzfläche und Ti^{4+} in der inneren Schicht. (c) Ein Isolator-Metall Übergang findet statt für $N = 4$: mit einer d_{xy} Orbital Polarisation an den Ti Positionen der Grenzflächen und einer $d_{xz} + d_{yz}$ Orbitalbesetzung in den inneren SrTiO_3 Schichten.

als Funktion des lateralen Gitterparameters a_{STO} und a_{LAO} dargestellt. Im kubischen SrTiO_3 Volumenmaterial sind die B-O-B Bindungswinkel 180° , während im rhomboedrischen LaAlO_3 die Bindungswinkel 171.4° sind. Die Abweichung der in-plane (ip) B-O-B Bindungswinkel von den idealen 180° sind am stärksten in dem SrTiO_3 Quantentopf, während die Abweichungen im LaAlO_3 Teil kleiner sind und mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche zu den Winkeln im LaAlO_3 Volumenmaterial konvergieren. Die Abweichungen der Bindungswinkel von 180° nehmen im SrTiO_3 Teil ($N = 2$) mit Vergrößerung der lateralen Gitterkonstante von 152° (a_{LAO}) zu 158° (a_{STO}) ab. Der umgekehrte Trend wird beobachtet für die out-of-plane (oop) Bindungswinkel. Hier findet man die stärksten Abweichungen von 180° für a_{STO} (162°) und die geringsten für a_{LAO} (175°). Darüberhinaus ist die Änderung der Bindungswinkel zwischen dem LaAlO_3 und dem SrTiO_3 Teil des Übergitters für oop viel schwächer, als für die ip Bindungswinkel.

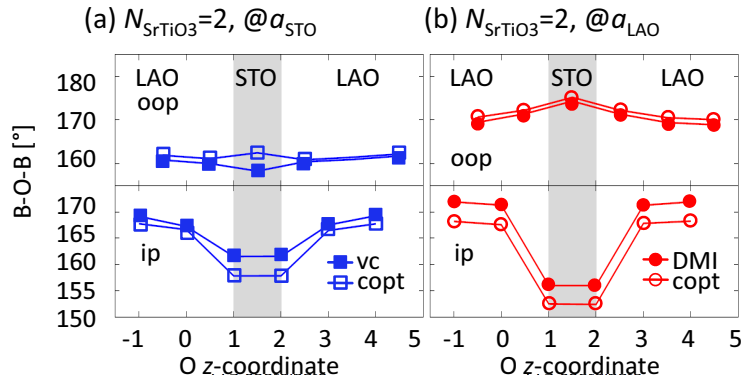


Abbildung 3.6: Quantitative Analyse der ebenen (ip) und der nichtebenen (oop) B-O-B Bindungswinkel in den $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ Übergittern für $N = 2$ unter (a) Zugspannung (a_{STO}) und (b) Druckspannung a_{LAO} . Die Abweichung der ip Bindungswinkel von 180° ist am stärksten im SrTiO_3 Teil, während im LaAlO_3 die Abweichungen der Bindungswinkel schwächer sind und mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche zu dem Wert im LaAlO_3 Volumenmaterial von 171.4° konvergieren. Die Abweichung der oop Bindungswinkel von 180° verlaufen genau gegensätzlich.

Von zentraler Bedeutung der durchgeführten Untersuchung war die Frage nach dem Zusammenhang von orbitaler Rekonstruktion und SrTiO_3 Schichtdicke sowie struktureller Deformation.

Unsere Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der elektronische Grundzustand und die zugehörige orbitale Polarisierung eng mit dem Grad an Ladungsträgerdichte im System in Verbindung stehen. Die Dimer-Mott Phase bei $N = 2$ hat die höchste Ladungsträgerkonzentration, wobei an jeder Ti Position $0.5e$ vorliegen. Mit Erhöhung der SrTiO_3 Schichtdicke wird die Überschussladung über den SrTiO_3 Quantentopf verteilt, was zu einer Reduzierung der Ladungsträgerdichte und damit zu einer geringeren Besetzung des Ti $3d$ Bandes führt. Die Verringerung der Ladungsträgerdichte bei gleichzeitiger Erhöhung von N_{SrTiO_3} wird als treibende Kraft für den Wechsel

der Orbitalpolarisation von d_{xz}, d_{yz} an den Ti^{3+} Positionen für $N = 2$ hin zu d_{xy} an der Grenzfläche und $d_{xz} + d_{yz}$ in den inneren Schichten ab $N = 3$ sowie dem damit verbundenen Isolator-Metall Übergang angesehen.

Ein auffallendes strukturelles Merkmal sind die starken Verkippungen und Verdrehungen der TiO_6 Oktaeder, speziell an den Grenzflächen, im Vergleich zu dem undeformierten SrTiO_3 Volumenmaterial. In den verwandten $\text{GdTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern [16] wurde dieses Verhalten dem Einfluss von GdTiO_3 zugeschrieben, welches im Volumenmaterial B-O-B Bindungswinkel von 155° aufweist. Da LaAlO_3 deutlich größere B-O-B Bindungswinkel von 171.4° hat, kann man folgern, dass die Verringerung der B-O-B Bindungswinkel im SrTiO_3 Quantentopf nicht durch LaAlO_3 induziert wird, sondern mit der Besetzung des Ti 3d Bandes und der Lokalisierung von Ladung zusammenhängt.

Einfluss der kristallographischen Orientierung auf die orbitale Rekonstruktion in (111)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ Übergittern

Die meisten bisherigen experimentellen [6–10] und theoretischen Untersuchungen [19–21, 25, 26] bezogen sich auf (001)-orientierte Übergitter. Allerdings kann man auch für (111)-orientierte Perowskit-Übergitter eine große Vielfalt an interessanten Eigenschaften erwarten. Die (111)-Orientierung unterscheidet sich von der (001)-Orientierung in der Schichtabfolge, welche jetzt aus AO_3 und B Schichten besteht, die jeweils eine hohe formale Ladung tragen, z.B. $(\text{LaO}_3)^{3-}/\text{Al}^{3+}$ für LaAlO_3 und $(\text{SrO}_3)^{4-}/\text{Ti}^{4+}$ für SrTiO_3 [Abbildung 3.7(a)]. Der an der Grenzfläche entstehende Ladungsunterschied von einem halben Elektron pro B Kation ist genau gleich wie für (001)-orientierte Grenzflächen. Für die (001)-Orientierung ist dieser Ladungsunterschied für die Fülle an außergewöhnlichen Eigenschaften verantwortlich [6–8, 12–14]. Im Folgenden soll untersucht werden, ob sich auch an (111) Grenzflächen ein 2DEG stabilisieren lässt und ähnliche exotische Phasen auftreten wie für die (001) Grenzflächen. Weiterhin wird der Einfluss von Druck- und Zugspannung auf die elektronische Struktur, sowie Effekte auf Grund von endlichen Dimensionen untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Manuskript 2** publiziert.

Die (111)-Orientierung der Perowskit Schichten reduziert die Symmetrie des Kristallfelds nach Trigonal (D_{3d}). Durch Verzerrung der Oktaeder entlang der (111)-Richtung spalten die drei entarteten t_{2g} Niveaus auf in ein a_{1g} Singulett und ein e'_g Dublett [Abbildung 3.7(c)] [28]. Die relative Abfolge der Orbitale und die Orbitalpolarisation hängt von der Verspannung ab. In (111)-orientierten Übergittern bildet jede BO_6 Schicht ein dreieckiges Gitter wo die B Kationen zueinander übernächste Nachbarn sind. Kombiniert man zwei solche Schichten, so entsteht ein gewelltes Honigwabengitter [Abbildung 3.7(b)]. Die gewellte Gitterstruktur ist topologisch äquivalent zu dem planaren Gitter von Graphen. Diese Geometrie ist besonders interessant, da für solche Gitter die Möglichkeit der Ausbildung von Dirac-Punkten

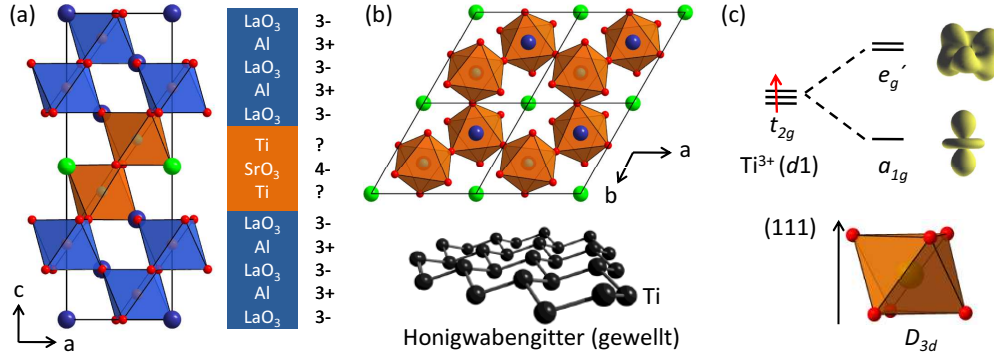


Abbildung 3.7: (a) Seitenansicht des $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_2)_N(111)$ Übergitters mit n -Typ Grenzflächen. (b) Drauf- und Seitenansicht der SrTiO_3 Doppelschicht welche ein gewelltes Honigwabengitter bildet. (c) Aufspaltung der t_{2g} Orbitale in ein a_{1g} und zwei e'_g Niveaus durch trigonale Verzerrung der TiO_6 -Okttaeder.

vorgeschlagen wurde [29]. Drei aufeinanderfolgende BO_6 Schichten bilden ein sogenanntes Würfelgitter.

Die Ergebnisse für (111)-orientierte Übergitter mit verschiedener Dicke des SrTiO_3 ($N_{\text{SrTiO}_3} = 2 - 4$) unter Druckspannung (a_{LaAlO_3}) sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Man sieht die bevorzugte Besetzung des e'_g Orbitals. Diese Orbitalpolarisation ist unabhängig von der SrTiO_3 Schichtdicke. Alle drei Systeme bleiben metallisch mit Erhöhung der SrTiO_3 Schichtdicke. Für die dickeren Übergitter ($N = 3, 4$) wird die Ladung von den Ti Positionen an den Grenzflächen zu den inneren Schichten umverteilt.

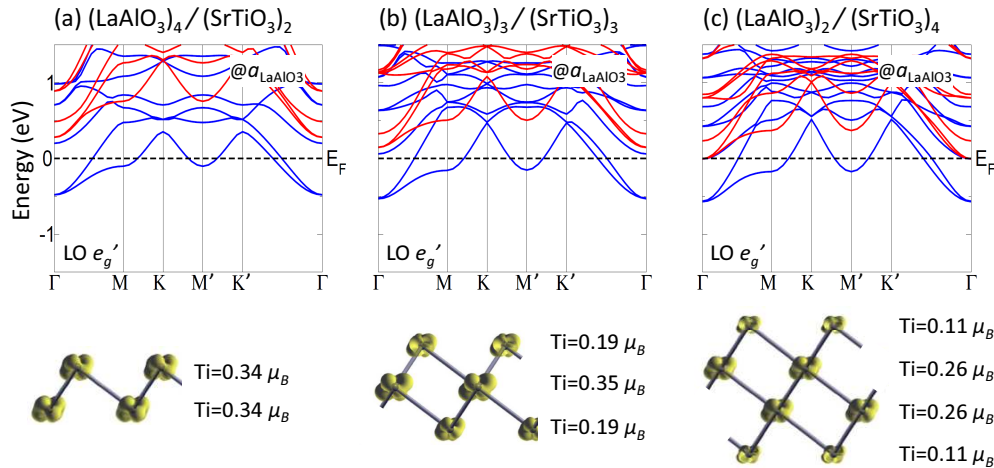


Abbildung 3.8: Bandstruktur und Elektronendichteverteilung (Seitenansicht), integriert über die besetzten Ti 3d Bänder, für $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(111)$ Übergitter bei a_{LaAlO_3} . Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal. (a)-(c) $N = 2, 3, 4$ SrTiO_3 Schichten mit e'_g Orbitalbesetzung, unabhängig von der SrTiO_3 Schichtdicke. Alle drei Systeme sind metallisch.

Im Gegensatz dazu wird unter Zugspannung (a_{SrTiO_3}) das a_{1g} Orbital besetzt (Abbildung 3.9). Mit Erhöhung der SrTiO_3 Schichtdicke wird diese Besetzung beibehalten. Man beobachtet einen Isolator-Metall-Übergang ab einer SrTiO_3 Schichtdicke $N_{\text{SrTiO}_3} = 3$. Für die dickeren SrTiO_3 Schichten ($N = 3, 4$) wird die Ladung von den Ti Positionen an den Grenzflächen zu den inneren Lagen umverteilt.

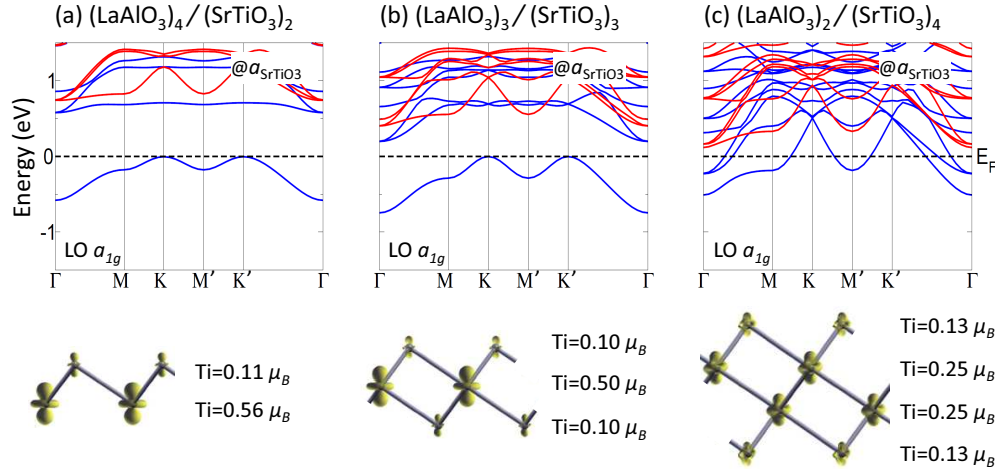


Abbildung 3.9: Bandstruktur und Elektronendichteverteilung (Seitenansicht), integriert über die besetzten Ti 3d Bänder, für $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(111)$ Übergitter bei a_{SrTiO_3} . Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal. (a)-(c) $N = 2, 3, 4$ SrTiO_3 Schichten mit a_{1g} Orbitalbesetzung. Die Orbitalpolarisation ist unabhängig von der SrTiO_3 Schichtdicke. Mit Erhöhung der Schichtdicke N_{SrTiO_3} wechselt das System vom isolierenden ($N = 3$) in einen metallischen Zustand ($N = 4$).

Da der Fall mit der SrTiO_3 Doppelschicht $N_{\text{SrTiO}_3} = 2$ auf Grund der gewellten Honigwabenstruktur besonders interessant ist, wurde die Bilage detaillierter untersucht. Um den Effekt der Symmetriebrechung auf die elektronischen Eigenschaften zu studieren, wurden zwei Fälle betrachtet: ein System in P321 Symmetrie und das andere System in P3 bzw. P1 Symmetrie.

Unter Zugspannung (a_{SrTiO_3}) stabilisiert das P321 System einen Dirac-Punkt mit sich linear kreuzenden Bändern am K und K' Punkt [Abbildung 3.10(a)]. Die Orbitalordnung ist a_{1g} . Symmetriebrechung stabilisiert ein System mit P3 Symmetrie und öffnet eine Bandlücke [Abbildung 3.10(b)]. Die zwei Grenzflächen werden inäquivalent und man erhält einen ladungsgeordneten Zustand mit Ti^{3+} und Ti^{4+} Plätzen. Es kommt zur Ausbildung einer elektrischen Dipolschicht in der SrTiO_3 Bilage. Die Orbitalordnung bleibt a_{1g} .

Unter Druckspannung (a_{LAO}) ist das System in P321 Symmetrie metallisch mit zwei äquivalenten Ti Positionen. Die Orbitalbesetzung ist e'_g [Abbildung 3.11(a)]. Symmetriebrechung (P1 Symmetrie) öffnet eine Bandlücke und die beiden Ti Positionen werden inäquivalent [Abbildung 3.11(b)]. Es bildet sich ein ladungsgeordneter Zustand mit d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} , ähnlich den (001)-orientierten Übergittern [19, 20]. Durch die Ladungsordnung kommt es zur Ausbildung einer elektrischen

Dipolschicht in der SrTiO_3 Bilage.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für (111)-orientierte $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter, eine ganze Reihe an unerwarteten und interessanten Phasen gefunden wurden. Die verschiedenen Grundzustände sind alle ferromagnetisch und zeigen eine durch Verspannung gesteuerte Kristallfeldaufspaltung der t_{2g} Orbitale in a_{1g} und e'_g . Das System unter Zugspannung stabilisiert einen Dirac-Punkt, solange die P321-Symmetrie der Bilage nicht gebrochen wird. Symmetriebrechung resultiert in einer ladungsgeordneten Phase mit sehr flachem Leitungsband und multiferroischen Eigenschaften, wobei auch hier wieder die Orbitalpolarisation von der Verspannung abhängt. Ein Schmelzen der ladungsgeordneten Phase durch Temperaturerhöhung sollte viele neuartige und interessante Zustände zum Vorschein bringen.

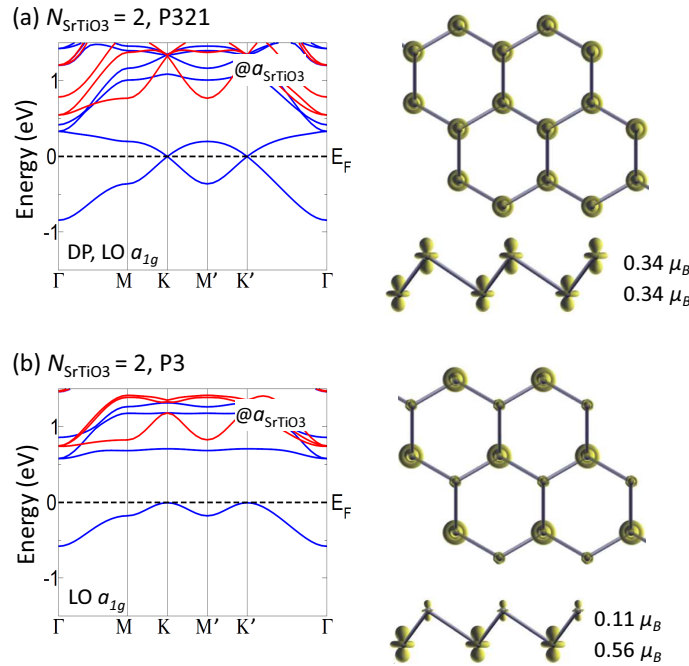


Abbildung 3.10: Bandstruktur (Blau/Rot entspricht dem Spin-up/Spin-dn Kanal) und Elektronendichteverteilung (Drauf- und Seitenansicht) für die SrTiO_3 Bilage in (a) P321 und (b) P3 Symmetrie unter Zugspannung (a_{SrTiO_3}). Das P321 System bildet einen Dirac-Punkt an K und K' . Die Orbitalbesetzung bleibt a_{1g} . Durch Symmetriebrechung werden die beiden Grenzflächen inäquivalent (Ti^{3+} und Ti^{4+}) und es öffnet sich eine Bandlücke. Die Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} Plätzen ist a_{1g} .

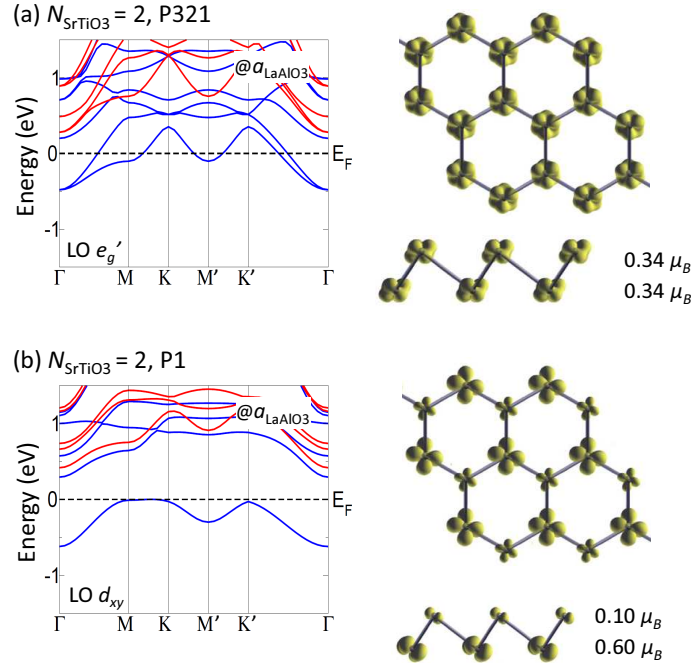


Abbildung 3.11: Wie in Fig. 3.10, aber für ein $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{SrTiO}_3)_2(111)$ Übergitter unter Druckspannung (a_{LaAlO_3}). (a) In P321 Symmetrie ist das System metallisch mit zwei äquivalenten Ti Positionen. Die Orbitalbesetzung ist e_g' . (b) Symmetriebrechung (P1 Symmetrie) öffnet eine Bandlücke und die beiden Ti Positionen werden inäquivalent. Es bildet sich ein ladungsgeordneter Zustand mit d_{xy} Orbitalbesetzung an den Ti^{3+} , ähnlich den (001)-orientierten Übergittern.

Elektronische Phasen in Übergittern ohne Ladungsdiskontinuität an der Grenzfläche: $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{LaNiO}_3)_N(111)$ Übergitter

Das Volumenmaterial LaNiO_3 kristallisiert, ebenso wie LaAlO_3 , in der Perowskit Struktur ABO_3 . LaNiO_3 ist ein korreliertes Metall, mit der formalen Elektronenkonfiguration d^7 für Ni^{3+} . Im Gegensatz zu den vorher besprochenen t_{2g} Systemen, liegt jetzt ein einzelnes Elektron in den beiden entarteten e_g -Zuständen vor. LaNiO_3 bleibt über den gesamten Temperaturbereich metallisch, während alle anderen Vertreter der Seltenerd-Nickelate bei tiefen Temperaturen einen Metall-Isolator Übergang durchlaufen [30, 31]. Eine Stapelung der beiden Volumenmaterialien in (001)-Richtung erzeugt ein Übergitter mit alternierenden AO und BO_2 Schichten, wobei jede Lage formal die Ladung ± 1 trägt. An der Grenzfläche zwischen dem polaren LaAlO_3 und dem polaren LaNiO_3 entsteht deshalb, im Unterschied zu den $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergittern, keine Ladungsdiskontinuität. Chaloupka und Khaliullin [32] haben für (001)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_1/(\text{LaNiO}_3)_1$ Übergitter den Vorschlag

gemacht, die beiden energetisch gleichwertigen e_g Orbitale mit Hilfe von Druck- oder Zugspannung aufspalten zu können. Durch die Aufhebung der Entartung könnte man eine selektive $d_{x^2-y^2}$ oder d_{z^2} Orbitalbesetzung realisieren. Durchgeführte DFT-Untersuchungen haben jedoch gezeigt [33–35], dass es nicht möglich ist, die Entartung der e_g Zustände unter Druck- oder Zugspannung signifikant aufzuheben. Folglich beobachtet man keine Orbitalpolarisation.

Bisher galt das überwiegende Interesse den (001)-orientierten $\text{LaAlO}_3/\text{LaNiO}_3$ Übergittern. Erste theoretische [41–44] und experimentelle Ergebnisse [45] an (111)-orientierten Übergittern zeigen jedoch, dass auch solche Übergitter viele außergewöhnliche Eigenschaften erwarten lassen. Im Folgenden wurden systematisch die elektronischen Eigenschaften von (111)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{LaNiO}_3)_N$ Übergittern mit verschiedenen Dicken M und N untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Manuskript 3** publiziert.

Die Ergebnisse für 1/1 Übergitter sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Man erhält einen isolierenden ferromagnetischen Zustand. Die Entartung der e_g -Zustände wird

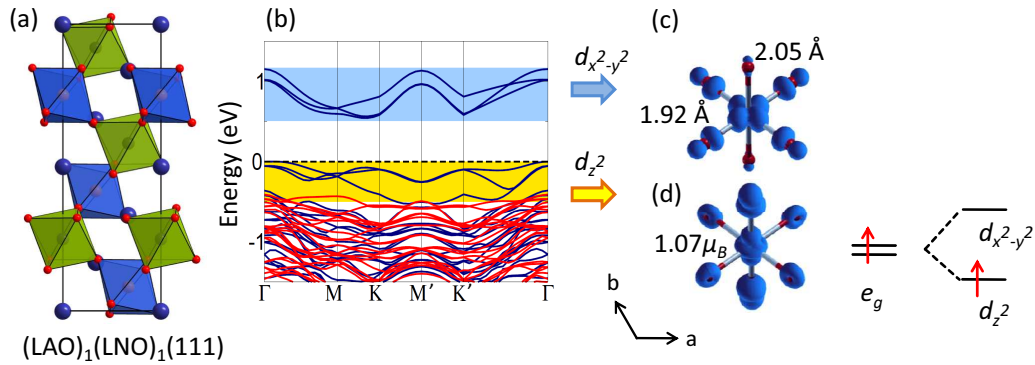


Abbildung 3.12: (a) Seitenansicht des $(\text{LaAlO}_3)_1/(\text{LaNiO}_3)_1(111)$ Übergitters. (b) Bandstruktur (Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal) und (c), (d) Elektronendichtevertelung der Spin-up Zustände integriert in den getönten Bereichen unterhalb und oberhalb der Fermienergie, welche den d_{z^2} ($d_{x^2-y^2}$) Charakter der besetzten (unbesetzten) Bänder zeigt.

aufgehoben, dabei wird das d_{z^2} Orbital bevorzugt besetzt. Die Orbitalordnung geht einher mit einer Jahn-Teller Verzerrung des NiO_6 -Oktaeder, welche zu der Öffnung der Bandlücke führt. Der Mechanismus der Öffnung der Bandlücke in diesem 1/1 System ist anders, als der Metall-Isolator Übergang in den Seltenerd-Nickelat Volumenmaterialien [30] und den (001)-orientierten $(\text{LaAlO}_3)_1/(\text{LaNiO}_3)_1$ Übergittern [35]. In diesen Systemen ist die Öffnung der Bandlücke auf Grund von Ladungsdisproportionierung und nicht bedingt durch Jahn-Teller Verzerrung.

Das 1/1 System entspricht dem Doppelperowskit $\text{La}_2\text{NiAlO}_6$. In dieser Aufstellung der Zelle lässt sich die Orbitalpolarisation P nach Gleichung (3.1) berechnen:

$$P = \frac{n_{x^2-y^2} - n_{z^2}}{n_{x^2-y^2} + n_{z^2}} \quad (3.1)$$

wobei n für die jeweilige Orbitalbesetzung steht. n wird aus der Zustandsdichte durch Integration der Bänder im Bereich -3 eV bis zur Fermikante bestimmt. Als Werte für die Polarisation erhält man -44% für Zugspannung (a_{SrTiO_3}) und +22% für Druckspannung (a_{LaAlO_3}). Zum Vergleich, Han *et al.* [34] haben für (001)-orientierte $(\text{LaAlO}_3)_1/(\text{LaNiO}_3)_1$ Übergitter unter Zugspannung einen Wert von nur +9% gefunden. Unsere Rechnungen zeigen, dass in dem Doppelperowskit-System eine starke Kontrolle der Orbitalpolarisation möglich ist. Je nach Verzerrung erhält man eine d_{z^2} - (Druckspannung) oder eine $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalbesetzung (Zugspannung).

Ein anderes interessantes System ist, wie schon bei den $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$ Übergittern, der Fall mit $N = 2$. Analog zu der SrTiO_3 Bilage, wurde auch für die LaNiO_3 Doppelschicht, die Möglichkeit der Symmetriebrechung im Detail untersucht. Zwei Fälle wurden dabei ausführlich studiert: einer in P3 Symmetrie [Ab-

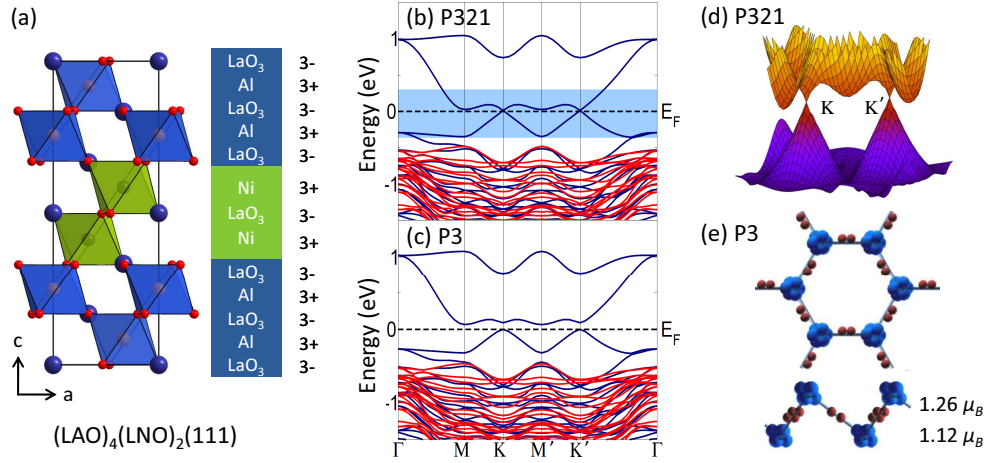


Abbildung 3.13: (a) Seitenansicht des $(\text{LaAlO}_3)_4/(\text{LaNiO}_3)_2(111)$ Übergitters. Bandstruktur (Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal) für die LaNiO_3 Doppellage in (b) P321 und (c) P3 Symmetrie. Symmetriebrechung zerstört den Dirac-Punkt und führt zu einer Öffnung einer Bandlücke von 0.06 eV bei K und K' . (d) Dreidimensionale Bandstruktur welche die Dirac-Zylinder an K und K' zeigt. (e) Drauf- und Seitenansicht der Spindichtevertelung für P3. Man erkennt die Disproportionierung der magnetischen Momente an den beiden Ni Positionen und einen starken Beitrag von O $2p$ Zuständen zur Spindichte.

bildung 3.13(c)] und der andere in P321 Symmetrie [Abbildung 3.13(b)]. Wie schon von Rüegg und Fiete [41] and Yang *et al.* [42] gezeigt, handelt es sich bei dem P321 System um ein ferromagnetisches Semimetall mit einem Dirac-Punkt bei K und K' . Symmetriebrechung zerstört den Dirac-Punkt durch Öffnung einer Bandlücke und es kommt zu einer leichten Ladungsdisproportionierung, die sich in leicht unterschiedlichen magnetischen Momenten zeigt. Im Gegensatz zu dem 1/1 System, beobachtet man hier nur eine schwache Orbitalpolarisation, mit gemischter d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalbesetzung an den Ni-Positionen. Im Vergleich zu der SrTiO_3 Bilage, ist der Effekt der Symmetriebrechung in der LaNiO_3 Doppelschicht ähnlich, aber

viel schwächer. Die Größe der Bandlücke ist etwa 10 Mal kleiner und die Disproportionierung an den Ni-Positionen ist deutlich schwächer.

Bei einer Erhöhung der LaNiO_3 -Schichtdicke auf $N = 3$ und $N = 4$, durchläuft das System einen Metall-Isolator-Übergang bei einer kritischen Dicke von $N_{krit.} = 3$. Die Spindichte in Abbildung 3.14 zeigt, dass in beiden Fällen die Orbitalentartung der e_g -Zustände beibehalten wird. In beiden Systemen wird die Leitfähigkeit hauptsächlich durch die e_g -Zustände von den Grenzflächen Ni bestimmt, während die Bänder der inneren Ni Schichten von der Fermikante hinweg, zu höheren Energien verschoben werden. Infolge dessen kommt es zur Ausbildung von zwei, kaum voneinander getrennten 2DEGs, an den beiden Grenzflächen.

Bisher haben wir nur ferromagnetische Lösungen betrachtet. Da aber die Seltenerd-Nickelate einen magnetischen Grundzustand mit einer $\uparrow\uparrow\downarrow$ Orientierung der magnetischen Momente entlang der (111) Richtung aufweisen (Ausnahme: LaNiO_3) [65], wurden auch zwei antiferromagnetische Anordnungen für das 4/2 Übergitter untersucht [Abbildung 3.15]. Es hat sich herausgestellt, dass beide Systeme energetisch höher liegen, als die entsprechende ferromagnetische Anordnung. Das $\uparrow\uparrow\downarrow$ System

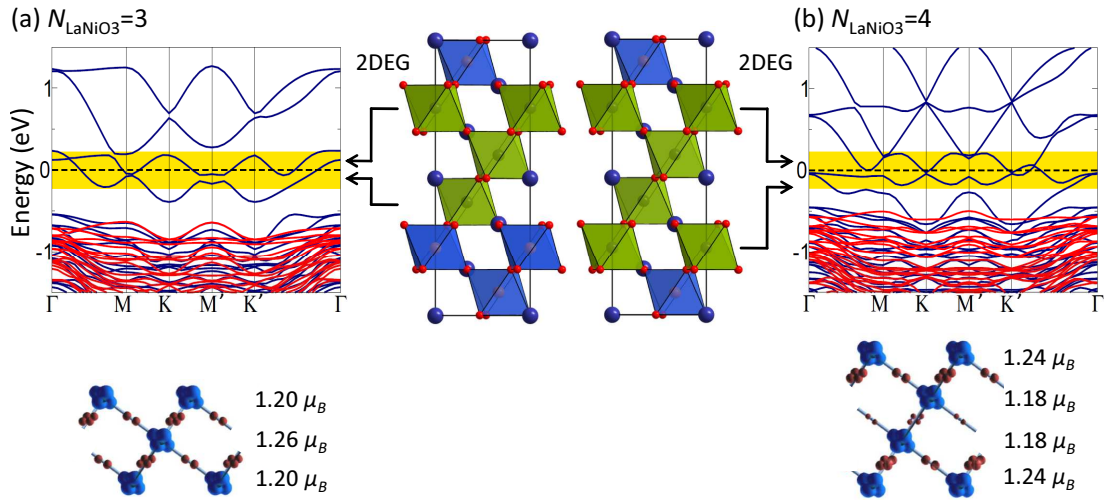


Abbildung 3.14: Seitenansicht der $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{LaNiO}_3)_N(111)$ Übergitter, Bandstruktur (Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal) und Seitenansicht der Spindichteverteilung für (a) $N = 3$ und (b) $N = 4$. Beide Systeme sind semi-metallisch mit ausschließlichem Beitrag von Grenzflächen Ni zu den Zuständen an der Fermikante, d.h. an der Grenzfläche entstehen zwei kaum voneinander getrennte 2DEGs. Die e_g Orbitalentartung wird in beiden Systemen beibehalten.

ist ein antiferromagnetischer Isolator [Abbildung 3.15(a)]. Die Bandstruktur ist ähnlich dem des 2/4 Übergitters. Das lässt den Schluss zu, dass die $\uparrow\uparrow\downarrow$ Anordnung als eine Kombination von zwei entgegengesetzt orientierten ferromagnetischen Bilagen $\uparrow\uparrow$ und $\downarrow\downarrow$ angesehen werden kann. Das $\uparrow\downarrow\uparrow$ System ist ein Ferrimagnet, da die \uparrow und \downarrow Momente inäquivalent sind. Die Bandstruktur entspricht einer Anordnung, welche aus einer $\downarrow\downarrow$ Bilage besteht, die schwach mit zwei einzelnen \uparrow Lagen gekoppelt ist [Abbildung 3.15(b)]. Antiferromagnetische Anordnungen erlauben also die

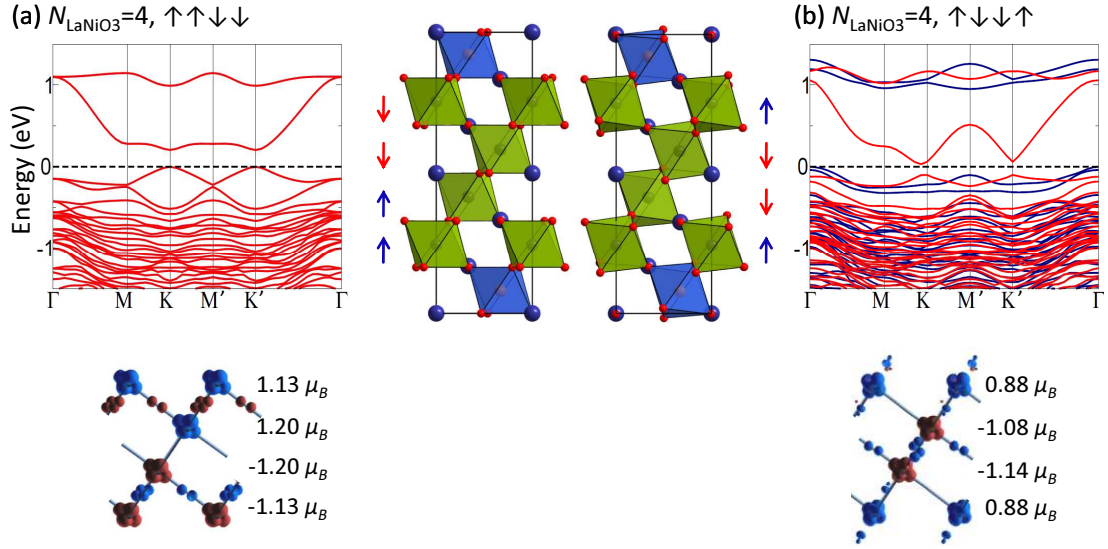


Abbildung 3.15: (a), (b) Antiferromagnetische Kopplung der Ni Schichten für $N = 4$ ($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$) und ($\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$). Die Bandstruktur des ersten Falls ähnelt der Bandstruktur der LaNiO_3 Doppelschicht [Abbildung 3.13], während der letztere Fall die Bandstruktur einer LaNiO_3 Doppelschicht (2/4) und einer LaNiO_3 Monolage (1/1) kombiniert. Blau/Rot entsprechen dem Spin-up/Spin-dn Kanal.

Kombination von Mustern aus der Doppellage- und der Monolage-Bandstruktur für das Design neuer Phasen.

Der Verlauf der gefundenen Phasen als Funktion der LaNiO_3 Schichtdicke lässt sich wie folgt zusammenfassen: Das 1/1 Übergitter kann als Doppelperowskit angesehen werden und stabilisiert eine ferromagnetische, orbitalgeordnete und Jahn-Teller verzerrte, isolierende Phase mit einer d_{z^2} Orbitalbesetzung. Dieses System stellt nicht nur eine seltene Umsetzung des Jahn-Teller Effekts in einem Nickelat System dar, sondern erlaubt auch eine stärkere Kontrolle der Orbitalpolarisation durch Verspannung im Vergleich zu den stöchiometrisch äquivalenten (001)-orientierten Übergittern. In Übergittern mit LaNiO_3 Doppelschicht kommt es durch Symmetriebrechung zur Öffnung einer Bandlücke von 0.06 eV. Diese Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von 0.095 eV [45]. Eine Erhöhung der Schichtdicke auf 3LaNiO_3 und 4LaNiO_3 stabilisiert zwei ferromagnetische, semi-metallische Phasen, wobei beide Systeme ein vollständig spinpolarisiertes 2DEG an den Grenzflächen ausbilden. Zudem kommt es durch die Erhöhung der Schichtdicke zu einem Metall-Isolator Übergang. Antiferromagnetische Kopplungen der Ni-Schichten ($N = 4$) ermöglichen die Zusammenstellung von Motiven aus der Doppellage- und der Monolage-Bandstruktur.

4 Manuskript 1

*Control of orbital reconstruction in
(LaAlO₃)_M/(SrTiO₃)_N(001) quantum wells by strain and
confinement*

D. Doennig, and R. Pentcheva,

Sci. Rep. **5**, 7909 (2015).



OPEN

SUBJECT AREAS:
ELECTRONIC STRUCTURE
SURFACES, INTERFACES AND
THIN FILMS

Received
16 September 2014

Accepted
19 December 2014

Published
20 January 2015

Correspondence and
requests for materials
should be addressed to
R.P. (Rossitza.
Pentcheva@uni-due.
de)

Control of orbital reconstruction in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ quantum wells by strain and confinement

David Doennig¹ & Rossitza Pentcheva^{1,2}

¹Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II), Technische Universität München, Lichtenbergstraße 1, 85748 Garching, Germany, ²Department of Physics and Center for Nanointegration Duisburg-Essen (CENIDE), University of Duisburg-Essen, Lotharstr. 1, 47057 Duisburg, Germany.

The diverse functionality emerging at oxide interfaces calls for a fundamental understanding of the mechanisms and control parameters of electronic reconstructions. Here, we explore the evolution of electronic phases in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ superlattices as a function of strain and confinement of the SrTiO_3 quantum well. Density functional theory calculations including a Hubbard U term reveal a charge ordered Ti^{3+} and Ti^{4+} state for $N = 2$ with an unanticipated orbital reconstruction, displaying alternating d_{xz} and d_{yz} character at the Ti^{3+} sites, unlike the previously reported d_{xy} state, obtained only for reduced c -parameter at a_{STO} . At a_{LAO} c -compression leads to a Dimer-Mott insulator with alternating d_{xz} , d_{yz} sites and an almost zero band gap. Beyond a critical thickness of $N = 3$ (a_{STO}) and $N = 4$ (a_{LAO}) an insulator-to-metal transition takes place, where the extra $e/2$ electron at the interface is redistributed throughout the STO slab with a d_{xy} interface orbital occupation and a mixed $d_{xz} + d_{yz}$ occupation in the inner layers. Chemical variation of the SrTiO_3 counterpart (LaAlO_3 vs. NdGaO_3) proves that the significant octahedral tilts and distortions in the SrTiO_3 quantum well are induced primarily by the electrostatic doping at the polar interface and not by variation of the SrTiO_3 counterpart.

Oxide interfaces show surprisingly rich electronic behavior that is not present in the bulk compounds. Among the different systems, the (001)-oriented $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface has been most prominent, displaying two-dimensional conductivity, superconductivity and magnetism, as well as confinement-induced metal-to-insulator transitions^{1–5}. The majority of experimental studies have explored thin LaAlO_3 (LAO)-films on SrTiO_3 (001). In contrast, superlattices containing two n -type interfaces with a LaO and TiO_2 stacking have been in the focus of theoretical studies^{6–10}. The latter predict that the excess charge of $0.5e$ at the polar interface results either in a charge ordered phase with d_{xy} orbital polarization or a quasi two-dimensional electron gas (2DEG) where the excess charge of $0.5e$ is delocalized throughout the SrTiO_3 (STO) quantum well. While the experimental realization of this type of superlattice remains a challenge as it requires precise control of termination at both interfaces, there is renewed interest in such systems in view of confinement effects in electrostatically doped oxide quantum wells. To this end, recent experimental studies on related $\text{GdTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices by Moetakef *et al.*¹¹ reported the formation of a high density 2DEG where the carrier concentration can be modulated by the thickness of the STO quantum well. Moreover, a metal-to-insulator transition and ferromagnetism is induced for STO thickness below two unit cells (containing two SrO layers)¹². In contrast, the analogous $\text{SmTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice (SL) remains metallic down to a single SrO layer¹³. This distinct behavior of the two systems has been related to differences in octahedral tilts and distortions, induced by GdTiO_3 or SmTiO_3 .

These findings have motivated us to revisit the LAO/STO superlattices and explore systematically the types of electronic and orbital reconstructions that can be realized as a function of STO confinement. We note that LAO/STO SLs have the advantage that the transition metal ion is only confined to the STO part, therefore emerging effects, including magnetism can be unambiguously associated with the STO quantum well (QW). We relate the electronic behavior to the structural changes by fully considering octahedral tilts and distortions as well as the role of the vertical lattice parameter. We note that previous work^{6,7} has addressed predominantly tetragonally distorted superlattices, where due to symmetry restrictions, only a structural optimization of the z position of the ions was performed. GdFeO_3 -type distortions have been considered by Zhong and Kelly⁸ only for a $(\text{LAO})_M/$



(STO)_N (001) superlattices with $N = 3$. Here, we have investigated the behavior as a function of N . In particular, a critical thickness for a metal-to-insulator transition in this system is determined.

Strain is a powerful tool to tune the electronic behavior and orbital polarizations^{14,15}, but so far only a few studies have addressed this effect in the LAO/STO system. Bark *et al.*¹⁶ studied its influence on the properties of LaAlO₃ films on SrTiO₃ (001) by growing the system on substrates with different lattice parameters. Transport measurements show that under compressive strain the 2DEG is preserved, but with reduced carrier concentration compared to the system grown on SrTiO₃(001), whereas for larger tensile strain the 2DEG is quenched. Furthermore, recent experiments have shown variations of carrier density and mobility of the 2DEG when exchanging LaAlO₃ by other polar RBO₃ oxides ($R = \text{La, Pr, or Nd}$, $B = \text{Al or Ga}$)¹⁷.

The goal of this theoretical study is to explore systematically the influence of strain, confinement and chemical variation on the electronic and orbital reconstruction in (001)-oriented (LAO)_M/(STO)_N superlattices, where N is varied between 2–4. Octahedral tilts and distortions, considered to be an important factor in tuning the properties of the 2DEG at these oxide interfaces, were fully taken into account. Additionally, we also performed optimization of the out-of-plane lattice parameter c . The effect of chemical control on the interface properties is addressed by replacing the polar LaAlO₃ with the polar NdGaO₃(NGO).

Results

Electronic and orbital reconstruction (LAO)_M/(STO)_N(001) SLs: influence of strain. Results for a_{STO} , corresponding to an underlying STO(001) substrate. Figure 1 presents results for n -type (001)-oriented (LAO)_M/(STO)_N superlattices with varying thickness of the STO quantum well, $N = 2$ –4. Using the c parameter that corresponds to volume conservation of the corresponding bulk constituents, the SrTiO₃ bilayer ($N = 2$ case) under tensile strain (a_{STO}) [Fig. 1(a)] is a charge-ordered ferromagnetic insulator with alternating Ti³⁺ (0.59 μ_B) and Ti⁴⁺ (0.11 μ_B) sites with a d_{xy} orbital

occupation at the Ti³⁺ sites, consistent with previous work^{6–8}. Surprisingly, for the optimized c parameter of 3.87 Å (0.23 Å larger) the charge-ordered pattern is preserved, however the orbital order at the Ti³⁺ sites changes to d_{xz} for Ti³⁺ at the top interface and d_{yz} for Ti³⁺ at the bottom interface [Fig. 1(b)]. This is associated with a much narrower occupied Ti 3d band and an enhanced effective mass of 3.57 m_0 , indicating an increase of electron correlation effects. Simultaneously the size of the band gap is enlarged from 0.16 eV to 0.42 eV. The magnetic moment of the Ti³⁺ sites increases slightly from 0.59 μ_B to 0.64 μ_B .

The mechanism of electronic reconstruction is distinct for the thicker STO quantum wells, $N = 3$ [Fig. 1(c)] and $N = 4$ [Fig. 1(d)]. Here, the extra $e/2$ charge from each interface is redistributed throughout the STO slab, resulting in an insulator-to-metal transition with a critical thickness $N_c = 3$. In both cases the charge-ordered state is suppressed. Simultaneously, the orbital polarization is altered to predominantly d_{xy} orbital character in the interface Ti-layer and mixed $d_{xz} + d_{yz}$ in the central Ti layers, similar to previous findings in (LAO)_M/(STO)_N superlattices^{7,9,10,18}.

Results for a_{LAO} , corresponding to an underlying LAO(001) substrate. Figure 2 shows the results for (001)-oriented (LAO)_M/(STO)_N heterostructures with STO thickness ranging from $N = 2$ –4. For the SrTiO₃ bilayer ($N = 2$) the ground state under compressive strain (a_{LAO}) and optimized c parameter [see Fig. 2(b)] is analogous to the one for a_{STO} [cf. Fig. 1(b)]: a charge-ordered insulating phase with Ti³⁺ and Ti⁴⁺ in a checkerboard arrangement and a d_{xz} , d_{yz} orbital polarization at the Ti³⁺ sites at each interface, albeit with slightly smaller magnetic moment (0.61 μ_B) at the Ti³⁺ sites. This is accompanied by an increase of the band gap from 0.42 eV (a_{STO}) to 0.65 eV (a_{LAO}).

An interesting electronic state occurs for $N = 2$ upon compression of the c parameter of the superlattice to the bulk LAO value [see Fig. 2(a)]: The charge-ordered state is quenched, leaving 0.5e at each Ti site (0.33 μ_B) and alternating d_{xz} , d_{yz} orbital polarization on neighboring Ti sites in a checkerboard arrangement. Characteristic for this

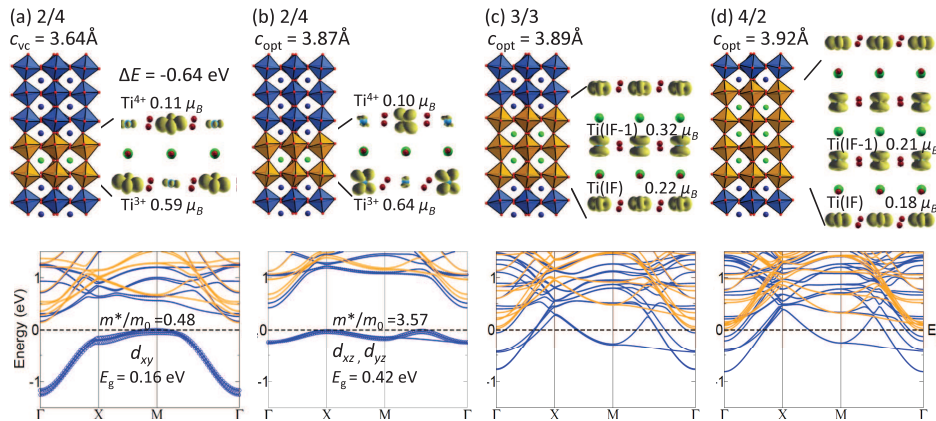


Figure 1 | Side view of the relaxed structure, electron density distribution, integrated over occupied Ti 3d bands between $E_F - 1.5$ eV and E_F and band structure in (LAO)_M/(STO)_N (001) SL at a_{STO} . Majority and minority bands are plotted in blue and orange, respectively. Character plotting highlights the occupied d band at the Ti³⁺ sites. (a) $N = 2$ is a charge-ordered FM insulator with d_{xy} orbital occupation at the Ti³⁺ sites for the c -parameter fixed to conserve the volume and (b) with d_{xz} and d_{yz} orbital occupation at Ti³⁺ at each interface layer for the optimized c -parameter. ΔE is the energy difference (in eV per Ti site) between the cases shown in (b) and (a); (c)–(d) For $N = 3, 4$ STO layers, the charge-ordered state is suppressed and the system switches from insulating to conducting behavior with a d_{xy} orbital at the Ti interface sites and $d_{xz} + d_{yz}$ orbital occupation in the central STO layers.

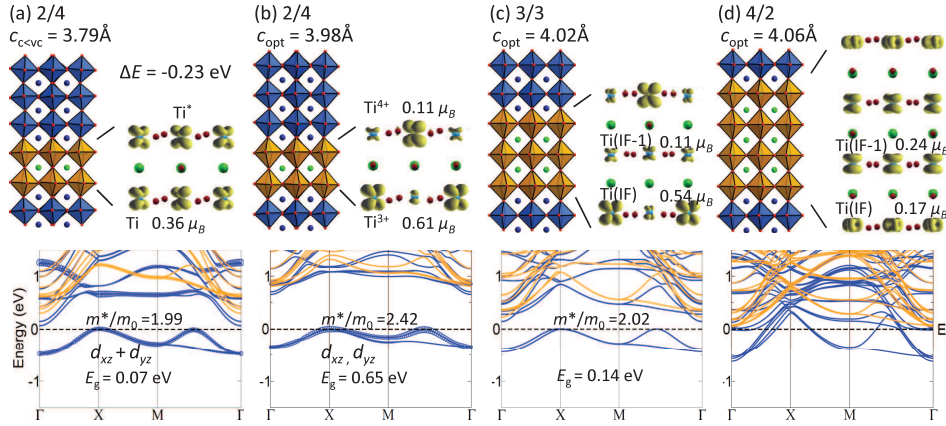


Figure 2 | Side view of the relaxed structure, electron density distribution, integrated over occupied Ti 3d bands between $E_F-1.5$ eV and E_F , and band structure of $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N$ (001) SL at a_{LAO} , $N = 2-4$. Majority and minority bands are plotted in blue and orange, respectively. Character plotting highlights the occupied d band at the Ti^{3+} sites. (a) For $N = 2$ a Dimer Mott insulator is obtained for the strongly compressed c parameter with alternating d_{xz} , d_{yz} orbital occupation at the Ti^{3+} sites; (b) for the optimized c a charge ordered state with d_{xz} and d_{yz} orbital occupation at the Ti^{3+} sites at each interface layer emerges; ΔE is the energy difference (in eV per Ti site) between the cases shown in (b) and (a); (c) $N = 3$ is similar to (b) with Ti^{4+} in the central layer; (d) an insulator to metal transition takes place for $N = 4$: with a d_{xy} orbital polarization at the Ti interface sites and $d_{xz} + d_{yz}$ orbital occupation in the inner STO layers.

state is a decreased but nonzero band gap (0.07 eV). This so called Dimer Mott insulator (DMI), initially predicted within the framework of one-dimensional Hubbard ladders¹⁹, was recently suggested for GTO/STO QWs for a single SrO layer in a GdTiO_3 matrix²⁰. In fact the ground state for the optimized c -value can be regarded as emerging from the DMI phase by transferring $0.5e$ between each pair of Ti sites, leading to a Ti^{3+} and Ti^{4+} charge order with some residual d_{xz} orbital occupation at the Ti^{4+} sites and d_{yz} at the Ti^{3+} sites at one interface and the opposite orbital polarization in the other interface layer.

To explore how the combination of exchange correlation functional (LDA vs GGA) and the Coulomb repulsion term influence the structural properties and electronic ground state, we have performed additional calculations for $(\text{LAO})_4/(\text{STO})_2(001)$ at a_{LAO} , using the LDA + U functional. Setting the lateral lattice parameter to the experimental bulk LAO value of 3.79 Å, the optimized c lattice parameter (3.83 Å) is $\sim 4\%$ smaller than the GGA + U value (3.98 Å). The electronic ground state in Fig. 2(b) with Ti^{3+} and Ti^{4+} in a checkerboard arrangement and a d_{xz} , d_{yz} orbital polarization at the Ti^{3+} sites emerges within LDA + U beyond $U = 5.5$ eV. Thus we can conclude that the electronic ground state is largely unaffected by the reduction of the c -lattice parameter within LDA + U and is stabilized for a slightly higher value of U than in the GGA + U calculation.

Unlike the corresponding case at a_{STO} , the electronic and orbital reconstruction persists for $N = 3$ [see Fig. 2(c)] i.e. a charge-ordered state with alternating d_{xz} , d_{yz} at the Ti^{3+} sites emerges at both interface layers, whereas the central layer becomes Ti^{4+} . Compared to the case with $N = 2$ with optimized c , the band width is increased and the band gap is reduced to 0.14 eV. The magnetic moment at the Ti^{3+} sites is reduced to $(0.54 \mu_B)$, indicating an enhanced delocalization.

An insulator-to-metal transition takes place at a STO thickness $N = 4$ [see Fig. 2(d)]. The suppression of the charge ordered state leads to a closing of the band gap. The extra $e/2$ charge is delocalized throughout the whole STO quantum well with a preferential d_{xy} orbital occupation at the interface layer and a $d_{xz} + d_{yz}$ occupation in the central layers.

Structural relaxations. To investigate the relationship between electronic properties and structural distortions we have performed a quantitative analysis of the fully relaxed $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N$ (001) superlattices. The B-O-B bond angles in the perovskite structure ABO_3 are closely related to octahedral tilts and determine orbital overlaps, and are therefore considered to be the control parameter

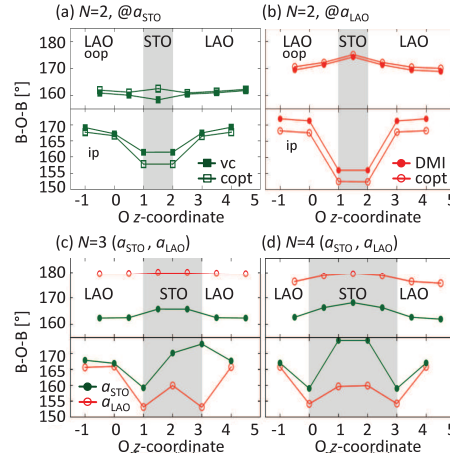


Figure 3 | Quantitative analysis of B-O-B bond angles in $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N$ (001) superlattices for different STO thicknesses N (shaded region). (a) The bilayer $N = 2$ under tensile strain (a_{STO}). (b) STO bilayer for compressive strain (a_{LAO}). (c)-(d) $N = 3, 4$ STO layers.

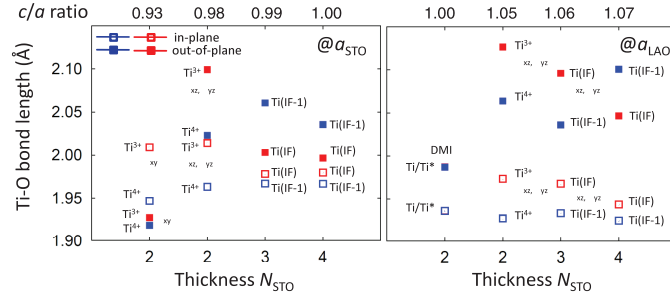


Figure 4 | In-plane (hollow squares) and out-of-plane (solid squares) Ti-O bond lengths for the distinct Ti sites in (LAO)_M/(STO)_N (001) superlattices at a_{STO} (left panel) and a_{LAO} (right panel). The corresponding c/a ratio is given at the top of the graphs.

for metal-to-insulator transitions in bulk transition metal oxides^{21,22}. Understanding the origin of modifications of octahedral tilts and connectivity at interfaces in oxide superlattices is an emerging topic of considerable interest^{14,23}.

In Fig. 3 we present the B-O-B bond angles of the superlattices as a function of the inplane lattice constant a_{STO} and a_{LAO} . The corresponding results for a_{NGO} are displayed in Fig. 5. In the (LAO)_M/(STO)_N (001) superlattices we identify strong reduction of the B-O-B angles from the bulk values. We remind that bulk SrTiO₃ has the ideal cubic perovskite structure ($Pm\bar{3}m$) with B-O-B bond angles of 180°. Below 105 K it undergoes an antiferrodistortive phase transition to a tetragonal ($I4/mcm$) structure²⁴, whereas LaAlO₃ attains a rhombohedral structure ($R\bar{3}c$) at all temperatures with B-O-B bond angles of 171.4°. As shown in Fig. 3 and 5, the deviations of the B-O-B bond angles from the ideal 180° are most prominent in the STO quantum well. Moreover, there are pronounced differences in the behavior of in-plane and out-of-plane angles and their strain dependence: For all studied thicknesses of the STO quantum well ($N = 2-4$), the in-plane B-O-B bond angles show the strongest deviation from 180° in particular in the STO part, while in the LAO part the deviations of the bond angles are smaller and converge towards the bulk LAO value away from the interface. As a function of strain, the ones in the STO part ($N = 2$) increase with the lateral lattice constant, i.e. $\sim 152^\circ$ at a_{LAO} , followed by $\sim 155^\circ$ at a_{NGO} and finally $\sim 158^\circ$ at a_{STO} . The opposite trend is observed for the out-of-plane BOB bond angles. Here the strongest deviation from 180° is for a_{STO} ($\sim 162^\circ$), then a_{NGO} ($\sim 168^\circ$) and lowest for a_{LAO} ($\sim 175^\circ$). Moreover, the variation in out-of-plane bond angles between the LAO and STO part of the SL is much weaker than the in-plane bond angles.

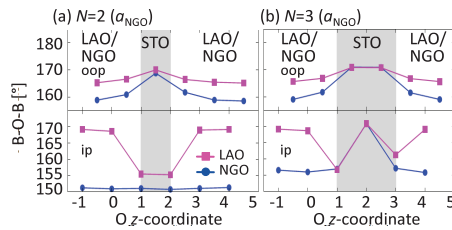


Figure 5 | Quantitative analysis of B-O-B bond angles in (001)-oriented (LAO)_M/(STO)_N and (NGO)_M/(STO)_N superlattices with the in-plane lattice parameter fixed at a_{NGO} for different STO thicknesses N (shaded region). (a) $N = 2$ STO layers. (b) $N = 3$ STO layers.

In order to relate the structural distortions to the resulting orbital reconstruction, in Fig. 4 we have also analyzed the corresponding Ti-O bond lengths. $N = 2$ under tensile strain with c -parameter fixed to conserve the volume comprises the only case where the in-plane bond distance is larger than the out-of-plane Ti-O length. This is consistent with the d_{xy} orbital order at Ti³⁺. For all other cases, the out-of-plane Ti-O bond distance is larger than the in-plane value. These differences are particularly pronounced at the Ti³⁺ sites, e.g. 2.10 vs. 2.01 Å at a_{STO} and 2.13 vs. 1.97 Å at a_{LAO} for $N = 2$, respectively. A similar trend but with smaller absolute values is observed at the Ti⁴⁺ sites (2.02 vs. 1.96 Å and 2.06 vs. 1.93 Å, respectively). The enhanced out-of-plane to in-plane distance ratio favors the alternating d_{xz} , d_{yz} orbital polarization. As this trend is stronger for a_{LAO} , it is responsible for the stabilization of this orbital order and consequently the insulating state up to $N = 3$, while at a_{STO} the system is already metallic for $N = 3$. As discussed above, the insulator-to-metal transition is connected with a change in orbital polarization to d_{xy} in the interface layer and mixed $d_{xz} + d_{yz}$ in the inner layer. Indeed the difference in out-of-plane to in-plane distance is reduced (a_{LAO} : 2.06 vs. 1.93 Å) and almost quenched at Ti(If) (a_{STO} : 2.00 vs. 1.98 Å) for

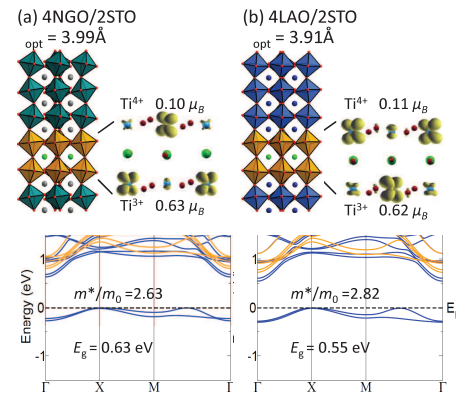


Figure 6 | Side view of the relaxed structure, electron density distribution, integrated over occupied Ti 3d bands between $E_F-1.5$ eV and E_F and band structure in (001)-oriented (NGO)_M/(STO)_N and (LAO)_M/(STO)_N superlattices at a_{NGO} with $N = 2$. Majority and minority bands are plotted in blue and orange, respectively.

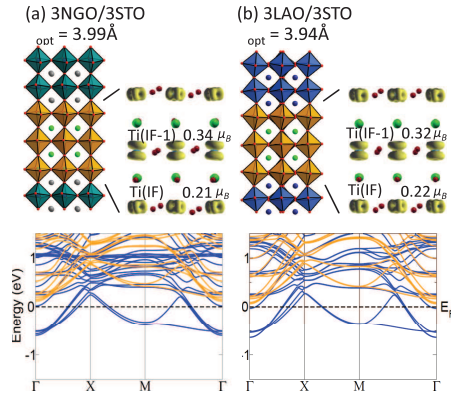


Figure 7 | Side view of the relaxed structure, electron density distribution, integrated over occupied Ti 3d bands and band structure in (001)-oriented (NGO)_M/(STO)_N and (LAO)_M/(STO)_N superlattices at a_{NGO} with $N = 3$. Majority and minority bands are plotted in blue and orange, respectively.

$N = 4$. Conversely, the inner (IF-1) layers show a larger difference (a_{LAO} : 2.10 vs. 1.92 Å; a_{STO} : 2.03 vs. 1.97 Å). Thus changes in the in-plane and out-of-plane bond lengths clearly reflect the trends in orbital polarization as a function of strain and thickness N of the STO quantum well.

Chemical control: (LAO)_M/(STO)_N(001) vs. (NGO)_M/(STO)_N(001). To explore how chemical variation of the STO counterpart influences the electronic reconstruction and relaxations in the STO QW, we performed calculations on n -type (NGO)_M/(STO)_N (001) superlattices with the in-plane lattice parameter fixed to a_{NGO} , which formally has the same polar discontinuity across the interface. For comparison, Figs. 5, 6 and 7 contain also the structural and electronic properties (LAO)_M/(STO)_N (001) superlattices at a_{NGO} .

Fig. 5 compares the evolution of in-plane and out-of-plane B-O-B bond angles across the interface, for the NdGaO₃/SrTiO₃ and LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices with $N = 2, 3$. For $N = 2$ (see Fig. 5(a)), the in-plane bond angle in the NdGaO₃/SrTiO₃ heterostructure remains nearly constant ($\sim 151^\circ$) throughout the superlattice. This value is slightly smaller but close to the bulk value (153.2°) of orthorhombic NGO ($Pbnm$). For the LaAlO₃/SrTiO₃ superlattice the bond angle in the STO quantum well is strongly reduced from the bulk STO value to $\sim 155^\circ$. Moving away from the interface into the LAO part, the B-O-B bond angles quickly approach the LAO bulk value of 171.4° . In contrast, for both superlattices, the out-of-plane bond angle deviations 180° in the STO part are less pronounced and the values almost coincide for the NdGaO₃/SrTiO₃ and the LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices in the center of the STO part, whereas they converge towards the NGO and LAO bulk values outside the STO QW.

Increasing the STO thickness to $N = 3$ (see Fig. 5(b)), the in-plane bond angle deviations are significantly reduced in the central STO part ($\sim 170^\circ$), but are still quite prominent at the interface ($\sim 157^\circ$). The deviation of the out-of-plane bond angles is similar as for the superlattices with $N = 2$.

The similarity in structural relaxation of the NdGaO₃/SrTiO₃ and the LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices goes hand in hand with common electronic properties: For $N = 2$, the ground state for both systems is an insulating charge-ordered phase with Ti³⁺ and Ti⁴⁺ sites (see

Fig. 6). Increasing the STO thickness to $N = 3$, the system undergoes an insulator-to-metal transition (see Fig. 7). The charge-ordered state is suppressed and the excess charge is delocalized throughout the STO slab, similar to the corresponding case at a_{STO} (see Fig. 1(c)).

Discussion

A central question is the origin of the unanticipated orbital reconstruction and how it relates to the STO QW thickness and structural distortions. Our results suggest that the electronic ground state and orbital polarization are intimately related to the level of electrostatic doping of the system. By construction the polar discontinuity at the interface introduces $0.5e$ per lateral unit cell at each interface, corresponding to a carrier density of $\sim 7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. $N = 2$ comprises an extreme case with doping of $0.5e$ per Ti site. With increasing N_{STO} the excess charge is redistributed throughout the STO QW, resulting in a reduction of the carrier filling of the Ti 3d band. We consider this reduction of carrier density with increasing N_{STO} as the driving force for the switching of orbital polarization from d_{xz}, d_{yz} at the Ti³⁺ sites for $N = 2$ to d_{xy} in the interface layer and mixed d_{xz}, d_{yz} in the inner layers beyond $N = 3$ as well as for the concomitant insulator-to-insulator transition.

It is instructive to compare the LAO/STO SLs to GTO/STO system¹¹. For the latter a similar critical thickness of $N = 3$ was reported for the insulator-to-metal transition. In both cases the QW thickness reduction increases the effective carrier density and brings the system into a state where the on-site Coulomb repulsion becomes relevant, as pointed out by Ouellette *et al.*²⁵.

Concerning the orbital reconstruction most of previous studies have reported a dominant d_{xy} orbital polarization^{6,7,18}. Here we find that this orbital polarization is stabilized only for a compressed c lattice parameter, whereas the ground state comprises a d_{xz}, d_{yz} ordering at the Ti³⁺ sites. Beyond the critical thickness, a crossover to a d_{xy} character in the interface layer and a mixed d_{xz}, d_{yz} character in the inner layers takes place. This is consistent with recent finding of a dominant contribution of d_{xz}, d_{yz} orbitals to the Fermi surface in LAO/STO, where doping levels beyond $\sim 6.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ were achieved through oxygen vacancy doping²⁶. The origin of orbital polarization and insulator-to-metal transition is further substantiated by the analysis of bond lengths (see Fig. 4). The d_{xz}, d_{yz} orbital polarization at the Ti³⁺ sites is associated with significant elongation of the octahedra, whereas the transition from insulating-to-metallic state at the critical STO thickness is reflected in a reduction/increase in the apical to basal bond length ratio in the IF/IF-1 layer.

A key structural feature are the strong tilts of the TiO₆ octahedra, in particular at the interface, in contrast to the undistorted bulk STO. In the related GTO/STO superlattices¹¹ this behavior was ascribed to the influence of GTO, which has bulk B-O-B angles of 155° . As LAO has a much larger B-O-B angle of 171.4° , we can unambiguously conclude that the B-O-B angle reduction in the STO QW is not induced by the STO counterpart LAO, but correlates with the Ti 3d band occupation and the localization of charge. This is furthermore confirmed by the similar structural and electronic behavior of the STO QW in the NdGaO₃/SrTiO₃ (bulk NGO has B-O-B angles of 153°) and the LaAlO₃/SrTiO₃ superlattices. In particular, the strongest changes in the in-plane B-O-B angles are observed at the interface at Ti³⁺ sites, whereas the changes are much smaller and even quenched in the inner layers or at Ti⁴⁺ sites, as can be observed for $N = 3$ and 4 in Figs. 3c and d.

In summary, DFT+ U calculations, performed on (001)-oriented (LAO)_M/(STO)_N and (NGO)_M/(STO)_N superlattices with n -type interfaces show a rich set of orbital reconstructions depending on the STO quantum well thickness and c/a ratio. For $N = 2$ the ground state is a charge ordered Ti³⁺, Ti⁴⁺ phase characterized by unanticipated d_{xz}, d_{yz} orbital polarization and elongated Ti³⁺-O₆ octahedra. c lattice compression leads to a Dimer Mott insulator (a_{LAO}) or a d_{xy} orbital polarization (a_{STO}), the latter case being the only one with



compressed Ti^{3+} - O_6 octahedra. With increasing STO quantum well thickness an insulator-to-metal transition takes place. The changes in the in-plane to out-of-plane bond length ratios signal the switching of orbital polarization and the critical thickness for the insulator-to-metal transition. A central finding is the pronounced enhancement of octahedral tilts in the STO quantum well that are not present in the bulk and can be unambiguously associated with the electrostatic doping of the polar n -type interface in these systems. Together with the exotic electronic states found in (111)-oriented $(\text{LaO})_M/(\text{STO})_N$ SLs²⁷, the results demonstrate how strain and the thickness of the STO quantum well can be used to engineer the orbital reconstruction and insulator-to-metal transitions in oxide superlattices.

Such an emergence of strong octahedral tilts associated with a transition to a Mott insulating phase were recently predicted also in doped bulk SrTiO_3 ³⁵.

Methods

DFT calculations were performed on n -type $(\text{LaO})_M/(\text{STO})_N(001)$ and $(\text{NGO})_M/(\text{STO})_N(001)$ superlattices with varying thickness M, N of the constituents, using the all-electron full-potential linearized augmented-plane-wave (LAPW) method, as implemented in the WIEN2k code³⁶. For the exchange-correlation functional we used the generalized gradient approximation (GGA)³⁹. Static local electronic correlations were taken into account in the GGA + U method⁴⁰ with $U = 5$ eV, $J = 0.7$ eV (Ti 3d), $U = 8$ eV (La 4f, Nd 4f). For oxides containing Ti^{3+} ($3d^1$) values between $U = 3$ –8 eV have been used in previous studies^{40–43,31–33}. The influence of strain was explored by setting the lateral lattice parameter to the one of LAO ($a_{\text{LAO}} = 3.79\text{\AA}$), NGO ($a_{\text{NGO}} = 3.86\text{\AA}$) or STO ($a_{\text{STO}}^{\text{GGA}} = 3.92\text{\AA}$), corresponding to superlattices grown on the respective (001) substrate. Octahedral tilts and distortions were fully considered by relaxing atomic positions in P1 symmetry using a $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ lateral unit cell. Additionally the out-of-plane lattice parameter c was optimized for all superlattices. The effective masses of the electrons were calculated by fitting the region around the Gamma point to a quadratic polynomial. Isosurface plots of the electron density were generated by XCrySDen, written by A. Kokalj⁴⁴.

- Ohtomo, A. & Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature* **427**, 423 (2004).
- Reyren, N. *et al.* Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science* **317**, 1196 (2007).
- Brinkman, A. *et al.* Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. *Nat. Mater.* **6**, 493 (2007).
- Hwang, H. Y. *et al.* Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.* **11**, 103–113 (2012).
- Thiel, S. *et al.* Tunable quasi-two-dimensional electron gases in oxide heterostructures. *Science* **313**, 1942–1945 (2006).
- Pentcheva, R. & Pickett, W. E. Charge localization or itinerancy at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces: Hole polarons, oxygen vacancies, and mobile electrons. *Phys. Rev. B* **74**, 035112 (2006).
- Pentcheva, R. & Pickett, W. E. Ionic relaxation contribution to the electronic reconstruction at the n -type $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Phys. Rev. B* **78**, 205106 (2008).
- Zhong, Z. & Kelly, P. J. Electronic-structure-induced reconstruction and magnetic ordering at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Europhys. Lett.* **84**, 27001 (2008).
- Popovic, Z. S., Satpathy, S. & Martin, R. M. Origin of the Two-Dimensional Electron Gas Carrier Density at the LaAlO_3 on SrTiO_3 Interface. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
- Janicka, K., Velez, J. P. & Tsymbal, E. Magnetism of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattices. *J. Appl. Phys.* **103**, 07B508 (2008).
- Moetakef, P. *et al.* Toward an artificial Mott insulator: Correlations in confined high-density electron liquids in SrTiO_3 . *Phys. Rev. B* **86**, 201102(R) (2012).
- Moetakef, P. *et al.* Carrier-Controlled Ferromagnetism in SrTiO_3 . *Phys. Rev. X* **2**, 021014 (2012).
- Zhang, J. Y. *et al.* Correlation between metal-insulator transitions and structural distortions in high-electron-density SrTiO_3 quantum wells. *Phys. Rev. B* **89**, 075140 (2014).
- Rondinelli, J. M., May, S. J. & and Freeland, J. W. Control of octahedral connectivity in perovskite oxide heterostructures: An emerging route to multifunctional materials discovery. *MRS Bulletin* **37**, 261 (2012).
- Schlom, D. G. *et al.* Elastic strain engineering of ferroic oxides. *MRS Bulletin* **39**, 118–130 (2014).

- Bark, C. W. *et al.* Tailoring a two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (001) interface by epitaxial strain. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 4720 (2011).
- Annadi, A. *et al.* Electronic correlation and strain effects at the interfaces between polar and nonpolar complex oxides. *Phys. Rev. B* **86**, 085450 (2012).
- Salluzzo, M. *et al.* Orbital Reconstruction and the Two-Dimensional Electron Gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166804 (2009).
- Dagotto, E. & Rice, T. M. Surprises on the Way from One- to Two-Dimensional Quantum Magnets: The Ladder Materials. *Science* **271**, 618–623 (1996).
- Chen, R., Lee, S. & Balents, L. Dimer Mott insulator in an oxide heterostructure. *Phys. Rev. B* **87**, 161119(R) (2013).
- Goodenough, J. B. & Zhou, J. S. Orbital ordering in orthorhombic perovskites. *J. Mater. Chem.* **17**, 2394–2405 (2007).
- Medarde, M. L. Structural, magnetic and electronic properties of RNiO_3 perovskites ($R = \text{rare earth}$). *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 1679 (1997).
- Rondinelli, J. M. & Spaldin, N. A. Structure and Properties of Functional Oxide Thin Films: Insights From Electronic-Structure Calculations. *Adv. Mater.* **23**, 3363 (2011).
- Müller, K. A. & Burkhard, H. SrTiO_3 : An intrinsic quantum paraelectric below 4 K. *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
- Ouellette, D. G. *et al.* High-density two-dimensional small polaron gas in a delta-doped Mott insulator. *Sci. Rep.* **3**, 3284 (2013).
- Petrovic, A. P. *et al.* Long-range electronic reconstruction to a $d_{xz,yz}$ -dominated Fermi surface below the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Sci. Rep.* **4**, 5338 (2014).
- Doennig, D., Pickett, W. E. & Pentcheva, R. Massive Symmetry Breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$ Quantum Wells: A Three-Orbital Strongly Correlated Generalization of Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126804 (2013).
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* ISBN 3-9501031-1-2 (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
- Anisimov, V. I., Zaanen, J. & Andersen, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . *Phys. Rev. B* **44**, 943–954 (1991).
- Solov'yev, I., Hamada, N. & Terakura, K. t_{2g} versus all 3d localization in LaMO_3 perovskites ($M = \text{TiCu}$): First-principles study. *Phys. Rev. B* **53**, 7158–7170 (1996).
- Pavarini, E. *et al.* Mott Transition and Suppression of Orbital Fluctuations in Orthorhombic $3d^1$ Perovskites. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176403 (2004).
- Streltsov, S. V. *et al.* Crystal-field splitting for low symmetry systems in ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **71**, 245114 (2005).
- Kokalj, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comp. Mater. Sci.* **28**, 155–168 (2003).
- Bjaalie, L., Janotti, A., Himmetoglu, B. & Van, C. G. Turning SrTiO_3 into a Mott insulator. *Phys. Rev. B* **90**, 195117 (2014).

Acknowledgments

R.P. and D.D. acknowledge discussions with W.E. Pickett, S. Stemmer, Ariando, M.S. Golden and A. Janotti, as well as financial support through the DFG SFB/TR80 (project C3/G3).

Author contributions

D.D. performed the calculations under the guidance of R.P., D.D. and R.P. analyzed and interpreted the results and wrote the manuscript.

Additional information

Competing financial interests: The authors declare no competing financial interests.

How to cite this article: Doennig, D. & Pentcheva, R. Control of orbital reconstruction in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ quantum wells by strain and confinement. *Sci. Rep.* **5**, 7909; DOI:10.1038/srep07909 (2015).



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0 International License. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in the credit line; if the material is not included under the Creative Commons license, users will need to obtain permission from the license holder in order to reproduce the material. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

5 Manuskript 2

*Massive symmetry breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$
quantum wells: a three-orbital, strongly correlated
generalization of graphene*

D. Doennig, W. E. Pickett, and R. Pentcheva,
Phys. Rev. Lett. **111**, 126804 (2013).

Massive Symmetry Breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$ Quantum Wells: A Three-Orbital Strongly Correlated Generalization of Graphene

David Doennig,¹ Warren E. Pickett,² and Rossitza Pentcheva^{1,*}

¹*Department of Earth and Environmental Sciences, Section Crystallography and Center of Nanoscience, University of Munich, Theresienstrasse 41, 80333 Munich, Germany*

²*Department of Physics, University of California Davis, One Shields Avenue, Davis, California 95616, USA*
(Received 29 March 2013; published 19 September 2013)

Density functional theory calculations with an on-site Coulomb repulsion term reveal competing ground states in (111)-oriented $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N$ superlattices with n -type interfaces, ranging from spin, orbitally polarized (with selective e'_g , a_{1g} , or d_{xy} occupation), Dirac point Fermi surface, to charge-ordered flat band phases. These phases are steered by the interplay of (i) Hubbard U , (ii) SrTiO_3 quantum well thickness, and (iii) crystal field splitting tied to in-plane strain. In the honeycomb lattice bilayer $N = 2$ under tensile strain, inversion symmetry breaking drives the system from a ferromagnetic Dirac point (massless Weyl semimetal) to a charge-ordered multiferroic (ferromagnetic and ferroelectric) flat band massive (insulating) phase. With increasing SrTiO_3 quantum well thickness an insulator-to-metal transition occurs.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.126804

PACS numbers: 73.21.Fg, 73.22.Gk, 75.70.Cn

Remarkably rich electronic behavior has been discovered at oxide interfaces ranging from two-dimensional conductivity, superconductivity, and magnetism to confinement induced and gate controlled metal-to-insulator transitions [1]. Most of the interest so far has been directed at (001) oriented interfaces as, e.g., the ones between the two band insulators LaAlO_3 (LAO) and SrTiO_3 (STO) [2–6]. Recently the growth and initial characterization, including the finding of a high mobility electron gas, of LAO films on STO(111) has been reported [7]. In contrast to the (001) direction where in the perovskite structure AO and BO_2 layers alternate, the (111) orientation comprises alternating stacking of AO_3 and B layers that can be highly charged: for example, $(\text{LaO}_3)^{3-}/\text{Al}^{3+}$ for LAO, $(\text{SrO}_3)^{4-}/\text{Ti}^{4+}$ for STO, as illustrated in Fig. 1(a). Despite the difference in stacking and charge of the individual layers, a polar discontinuity arises for both orientations, with a mismatch of $e/2$ per B cation for the n -type interfaces. For the (001) orientation this polar discontinuity is considered to be the origin of the rich spectrum of functional properties mentioned above, albeit the latter can also be influenced by defects. It is timely to investigate whether similar electronic reconstructions and exotic phases arise for the (111) orientation.

Perovskite (111) layers have a distinctive real space topology: each BO_6 layer constitutes a triangular lattice where the B cations are second neighbors. Combining two such layers in a bilayer forms a buckled honeycomb lattice, topologically equivalent to that of graphene [see Fig. 1(b)]; three layers form the also distinctive dice lattice. The possibility for a nontrivial topology of electrons hopping on a honeycomb lattice proposed by Haldane [8] has spurred model Hamiltonian studies of topologically nontrivial states for (111)-oriented perovskite superlattices [9–11], where the focus was on the LaNiO_3 (LNO) e_g

system confined within LAO with quadratic band touching points, and a Dirac point at higher band filling [10–12]. This two-orbital honeycomb lattice is beginning to be grown and characterized [13,14].

The corresponding three-orbital t_{2g} system is realized for bilayer STO confined in LAO, where $e/2$ charge from each n -type “interface” (IF) will force one electron into 12 Ti conduction states (2 atoms, 3 orbitals, 2 spins), initially with $P321$ symmetry with two generators [threefold rotation; (y, x, \bar{z}) , which we heuristically refer to as inversion]. The result is a 12-band, potentially strongly correlated generalization of graphene subject to numerous symmetry breaking possibilities: charge, spin, orbital, rotation, inversion I , time reversal T , and gauge symmetry; our methods

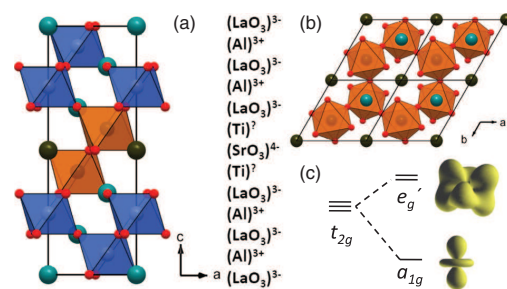


FIG. 1 (color online). (a) Side view of $(\text{LAO})_4/(\text{STO})_2(111)$ superlattice (SL) with an n -type interface. (b) Top view of the STO bilayer forming a buckled honeycomb lattice out of the two triangular lattices of Ti cations at each interface where the Ti are second nearest neighbors. (c) Splitting of the t_{2g} orbitals in a_{1g} and e'_g due to trigonal symmetry; relative sequence depends on strain.

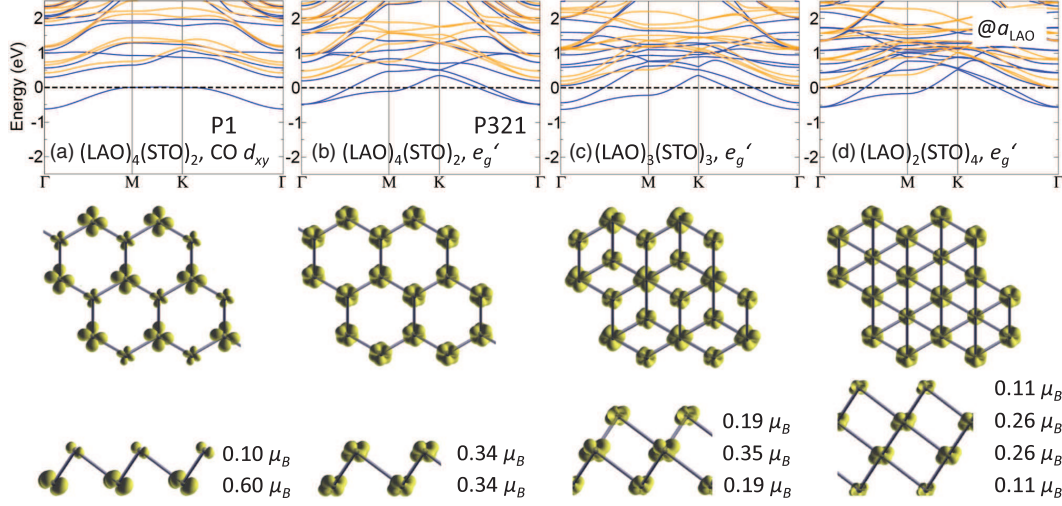


FIG. 2 (color online). Band structure and electron density distribution (top and side view), integrated over occupied Ti $3d$ bands, for $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ superlattices at a_{LAO} . Majority and minority bands are plotted in blue (dark gray) and orange (light gray), respectively. (a) $N = 2$ charge-ordered FM insulator. Note the d_{xy} occupation, i.e., single real t_{2g} orbital. (b)–(d) $N = 2, 3, 4$ STO layers, retaining inversion symmetry with e'_g orbital occupation. For the thicker SLs ($N = 3, 4$) the excess charge is redistributed from the interface Ti layer to the central layers, a quantum confinement effect, and the band dispersion at Γ increases somewhat.

do not address the latter. The corresponding model Hamiltonian would include the symmetry group $\text{SU}(2)_{\text{spin}} \times \text{SU}(2)_{\text{orb}} \times P3 \times I \times \mathcal{T} \times \text{U}(1)_{\text{gauge}}$.

A key question is that of orbital polarization, which is a primary factor in magnetic, transport, and optical properties. The geometry of the 111-superlattice breaks orbital threefold (t_{2g}) symmetry into trigonal $t_{2g} \rightarrow e'_g + a_{1g}$ as shown schematically in Fig. 1(c). For the (001) IF, previous density functional theory (DFT) studies predicted [15–18], and x-ray absorption spectroscopy data [19] demonstrated, that the t_{2g} degeneracy is lifted such that the d_{xy} orbital at the interface lies lower in energy. Including static local correlation effects within GGA + U (generalized gradient approximation plus Hubbard U method) stabilizes a charge-ordered and orbitally polarized layer with alternating Ti^{3+} and Ti^{4+} in the interface layer and a d_{xy} orbital occupied at the Ti^{3+} sites [15,16]. It will be instructive to compare this scenario with the behavior for the (111) orientation.

A mathematically symmetric expression adapted to trigonal symmetry for t_{2g} orbitals is

$$|\psi_m\rangle = (\zeta_m^0|d_{xy}\rangle + \zeta_m^1|d_{yz}\rangle + \zeta_m^2|d_{xz}\rangle)/\sqrt{3},$$

where $\zeta_m = e^{2\pi im/3}$. One issue is whether complex e'_g orbitals $m = \pm 1$ ($m = 0$ is the a_{1g} orbital) assert themselves, inviting an anomalously large response to spin-orbit coupling in t_{2g} systems [20,21], or whether real combinations of the e'_g orbitals persist. Complex orbitals in the e_g bilayer have been predicted to encourage topological

phases [12]. In this Letter we find that trigonal level splitting, which is directly connected to strain, determines the orbital occupation that vastly influences the electronic structure in the (111)-oriented STO quantum well (QW).

DFT calculations have been performed on $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ superlattices with varying thickness M, N of both constituents, using the all-electron full-potential (FP) linearized augmented-plane-wave (LAPW) method, as implemented in the WIEN2k code [22,23]. The LAO thickness M is always large enough to confine the carriers to STO. Static local electronic correlations were added to the GGA exchange correlation potential [24] in the GGA + U method [25] with $U = 5$ eV, $J = 0.7$ eV (Ti $3d$), $U = 8$ eV (La $4f$). Values ranging between $U = 3$ – 8 have been used previously for oxides containing Ti^{3+} ($3d^1$) [15–17,26–28]. As discussed in the Supplemental Material [29], the obtained solutions are found to be robust with respect to variations of the on-site Coulomb repulsion parameter beyond $U = 2$ eV. The influence of strain was investigated by choosing the lateral lattice parameter of either LAO ($a_{\text{LAO}} = 3.79$ Å) or STO ($a_{\text{STO}}^{\text{GGA}} = 3.92$ Å), which correspond to superlattices grown either on a LAO(111) or STO(111) substrate. We note that these lateral lattice constants impose different strain states in the two parts of the superlattice. The out-of-plane lattice parameter c was chosen to conserve the volume. For a_{LAO} the optimized c almost coincides with this value; however, an unexpectedly large c value was obtained for a_{STO} , similar to results for nickelate superlattices [30]. Octahedral tilts and distortions were fully taken into

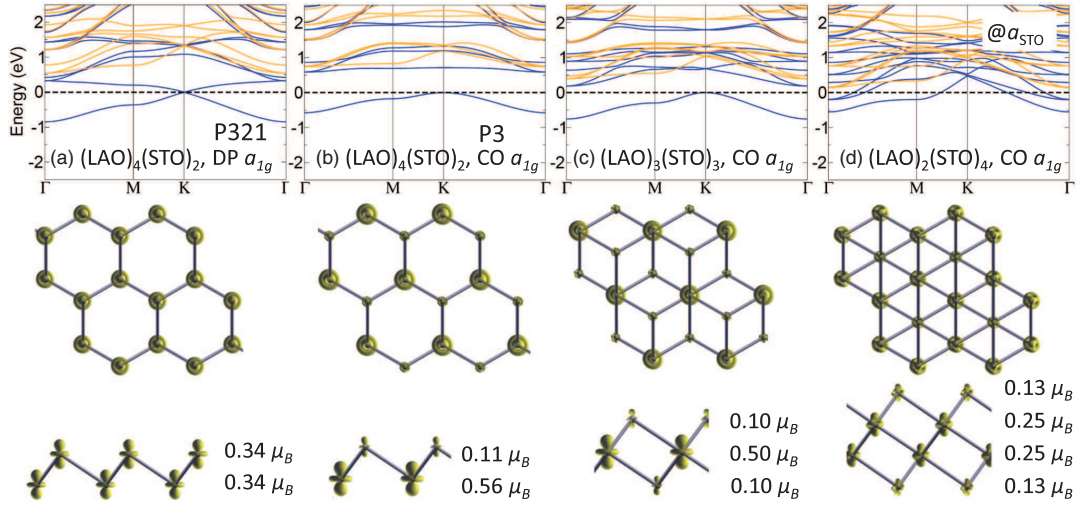


FIG. 3 (color online). As in Fig. 2, but for the superlattices at a_{STO} . Note the a_{1g} occupation independent of N . (a)–(b) $N = 2$. For the inversion symmetric interfaces (a) the system is a Weyl semimetal with Dirac points (DP) at K, K' as in graphene. (b) Allowing breaking of inversion symmetry results in inequivalent interfaces, Ti^{3+} versus Ti^{4+} , leading to the formation of a (111) dipole layer and insulating behavior. (c)–(d) With increasing STO thickness N the system switches from insulating ($N = 3$) to conducting behavior ($N = 4$).

account when relaxing atomic positions, whether constrained to $P321$ symmetry (threefold rotation plus I) or fully released to $P1$ symmetry (in most cases solutions retained the higher $P3$ symmetry).

Results for a_{LAO} , corresponding to an underlying LAO (111) substrate.—Figure 2 presents results for n -type (111)-oriented $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N$ superlattices with thicknesses $N = 2$ –4 of the STO quantum well, each of which is ferromagnetic (FM). The bilayer at a_{LAO} [see Fig. 2(a)] is a charge-ordered (CO) FM insulator with two distinct interfaces with Ti^{3+} ($0.60\mu_B$) and Ti^{4+} ($0.10\mu_B$), respectively, and due to broken inversion symmetry it is also ferroelectric (FE). The occupied orbital assumes local d_{xy} orientation [similar to the (001) superlattices [15–19]]. This state ($P1$ symmetry) is preferred by 120 meV/Ti over the inversion symmetric case [$P321$ symmetry, see Fig. 2(b)], where in contrast e'_g orbitals become preferentially occupied, indicating strong competition of electronic states with distinct orbital occupation, with very different symmetries, and electronic properties (ungapped versus gapped). e'_g orbital occupation is preferred also for $N=3$ and 4 [see Figs. 2(c) and 2(d)] [31]. The difference in electronic structure for $N = 2$ –4 [see Figs. 2(b)–2(d)] seems minor: the flattish lower conduction band is mostly occupied, leaving a hole Fermi surface (FS) surrounding the zone corner point K , with charge being balanced by one or two electron FS pockets centered at Γ . For the thicker $N = 3, 4$ STO QWs, the extra $e/2$ charge from each interface is distributed preferentially towards the central

layers, related to the different chemical environment of interface versus central Ti ions.

Results for a_{STO} , corresponding to an underlying STO (111) substrate.—Using the in-plane STO lattice constant strains the LAO layer but leaves STO unstrained (subject to relaxation). A remarkably strong strain effect is the reversal of orbital polarization and the concomitant richer behavior: the symmetric a_{1g} orbital becomes occupied independent of the N_{STO} thickness, as shown in Fig. 3 (only for $N = 4$ the shape is distorted). Similar to the compressive case, the charge is shifted from the interface towards the central layers with increasing STO thickness. For the FM CO insulating $N = 2$ case, the top of the gap is bounded by a remarkably flat band. For the dice lattice (3/3) case the Ti^{3+} central layer ($0.50\mu_B$) is sandwiched by Ti^{4+} interface layers, a confinement effect resulting in a FM insulating ground state. An insulator-to-metal transition occurs at $N = 4$, always retaining FM order, although the exchange splitting is reduced with increasing STO QW width. For LAO layers grown on STO(111), Herranz *et al.* found a critical thickness of ~ 10 –12 LAO layers for the onset of conductivity, but their setup [7] is not comparable to the present QW system. We note from both Figs. 2 and 3 the proclivity of linear “Dirac” bands to occur at K , but when such points are not pinned to E_F they have no consequence.

As mentioned, the case $N = 2$ is special because the Ti bilayer forms a buckled honeycomb lattice, prompting us to study this system in more detail. The single electron can be shared equally and symmetrically by the two Ti ions, or

it can tip the balance to charge order, which requires symmetry breaking from $P321$ to $P3$ or possibly $P1$. Both CO and non-CO scenarios can be handled with or without other broken symmetries. We remind that in this t_{2g} system we always find that the spin symmetry is broken to FM order, regardless of in-plane strain, restriction of symmetry, and starting configuration. Similarly, in their model studies of an e_g bilayer honeycomb lattice (LNO superlattices), Rüegg *et al.* [12] found FM ordering for broad ranges of model parameters.

Constrained to $P321$ symmetry, a graphenelike Dirac point emerges at the zone corner point K that is pinned to the Fermi level and protected by the equivalence of the Ti sites [see Fig. 3(a)]. True particle-hole symmetry is restricted to relatively low energy due to coupling of the upper band to high-lying bands. The occupied bandwidth corresponds to hopping $t_{a_{1g}, a_{1g}} = 0.28$ eV. Having a single electron shared symmetrically by two Ti sites is potentially unstable. Breaking of the equivalence of the Ti ions, i.e., I symmetry, results in a massless-to-massive transformation of the spectrum to a CO, FM, FE, and insulating state evident from Fig. 3(b) that is 95 meV/Ti more stable. Nearly complete charge disproportionation gives Ti^{3+} ($0.56 \mu_B$) and Ti^{4+} ($0.11 \mu_B$) alternating around each honeycomb hexagon, retaining the $P3$ symmetry, unlike the charge and orbitally ordered state for compressive strain ($P1$ symmetry).

In both cases [see Figs. 2(a) and 3(b)] charge ordering is accompanied by formation of an electric dipole in the bilayer as well as Ti-O bond alternation: in the latter tensile case the Ti-Ti interlayer distance is 2.1 Å, with a Ti^{4+} -O (Ti^{3+} -O) distance of 1.91 Å (1.98 Å), respectively (being 1.94 Å in the symmetric case). The orbital polarization, which is pure a_{1g} occupation, is distinct from the CO state for compressive strain, which has d_{xy} character; however these CO states compete at the larger optimized c lattice parameter. This aspect will be discussed in more detail in a future publication.

The occupied bandwidths and shapes of the CO states for the two strain states are very similar, and in each case the gap of ~ 0.8 eV leads to a higher-lying remarkably flat band [see Fig. 3(b)], which for tensile strain forms the bottom of the conduction band into which doped electrons would go. Nearly flat bands are interesting in the context of the fractional quantum Hall effect. Flat bands have been obtained in a variety of cases: from a d - p_x - p_y square lattice model [32] and from a p_x , p_y honeycomb lattice model [33]; Xiao *et al.* [9] and Fiete and collaborators [12,34] found that perfectly flat bands emerge also in an e_g bilayer model, and Rüegg *et al.* demonstrated [12] that they arise from strictly localized eigenstates with symmetric orbital ordering. Several other examples have been discovered and studied [35–40].

The band structure we obtain is qualitatively different from the case of LNO (e_g) superlattices where the states

close to the Fermi level consist of four bands: two linearly crossing and two flat bands with a quadratic touching point at Γ [11,12]. In contrast, for this t_{2g} system at low filling there are only two relevant bands, and inversion symmetry breaking gaps the two linearly crossing bands into two relatively flat ones. The very flat conduction band we find occurs only for the CO states (which are the ground states) that involve either a_{1g} and d_{xy} orbital occupation, depending on strain.

Allowing a difference in on-site $3d$ energies will be an essential part of breaking I symmetry when modeling the transition from massless Dirac pair into massive (gapped) bands [see Figs. 3(a) and 3(b)]. This difference in Ti^{4+} and Ti^{3+} $3d$ energies will be similar to the $2p$ core level difference arising from different Ti-oxygen bond lengths, which is 1.7 eV, twice the occupied bandwidth of the Dirac band structure. Focusing on the majority (blue) bands of the CO state, a regularity can be seen: there is a parallel pair of bands of the same shape as the occupied band, but lying 1.3 eV higher, which is the pair of Ti^{3+} e'_g bands. Mirroring the flat band and again 1.3 eV higher are two more (no longer precisely) flat bands; these are the Ti^{4+} a_{1g} and e'_g bands.

As our analysis shows (see the Supplemental Material [29]), both the Dirac point and the charge-ordered state result from on-site correlation. Both solutions emerge at relatively small U values (1–2 eV) and are robust with respect to further increase of U . In the CO case, the primary effect of U is to encourage integer orbital occupations, i.e., a Mott insulating state: four quarter-filled spin orbitals (two sites, two orbitals) convert by CO to one empty sublattice and one half-filled sublattice, which then becomes Mott-insulating. This charge-ordered–Mott-insulator transition is driven by a combination of Hubbard U and symmetry breaking (accompanied by a substantial oxygen relaxation), and may be aided by inter-site repulsion.

Bands on the same graphene lattice, displaying the topology that we find for the Dirac bilayer, have been related to topological character [9–11]. Typically topological phases are protected by time reversal symmetry coupled with additional symmetries. Fu [41] and others [42,43] have noted that SOC is not required, demonstrating that topological band insulators can also be protected by crystalline symmetry rather than \mathcal{T} symmetry.

Now we summarize. Unexpected richness has been uncovered in (111)-oriented $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures, where carriers must reside in Ti t_{2g} states. The competing ground states are ferromagnetic, with strain-controlled crystal field splitting $t_{2g} \rightarrow a_{1g} + e'_g$ promoting strain engineering of orbital polarization. For the system under tensile strain, a graphenelike Dirac point degeneracy survives as long as inversion symmetry of the bilayer is preserved. Allowing breaking of this symmetry results in charge ordering with a flat conduction band and multiferroic properties, again with orbital polarization

dependent on strain. Melting of the CO phase as temperature is raised, where several symmetries (and conductivity) are restored, should reveal very rich behavior.

R. P. acknowledges discussions with M. Rozenberg. R. P. and D. D. acknowledge financial support through the DFG SFB/TR80 and Grant No. h0721 for computational time at the Leibniz Rechenzentrum. W. E. P. was supported by U.S. Department of Energy Award No. DE-FG02-04ER46111.

*rossitzap@lmu.de

- [1] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *Nat. Mater.* **11**, 103 (2012).
- [2] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and D. A. Blank, *Adv. Mater.* **21**, 1665 (2009).
- [3] J. Mannhart and D. G. Schlom, *Science* **327**, 1607 (2010).
- [4] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 043001 (2010).
- [5] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, and J.-M. Triscone, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2**, 141 (2011).
- [6] R. Pentcheva, R. Arras, K. Otte, V. G. Ruiz, and W. E. Pickett, *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 4904 (2012).
- [7] G. Herranz, F. Sanchez, N. Dix, M. Scigaj, and J. Fontcuberta, *Sci. Rep.* **2**, 758 (2012).
- [8] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [9] D. Xiao, W. Zhu, Y. Ran, N. Nagaosa, and S. Okamoto, *Nat. Commun.* **2**, 596 (2011).
- [10] A. Rüegg and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **84**, 201103 (2011).
- [11] K.-Y. Yang, W. Zhu, D. Xiao, S. Okamoto, Z. Wang, and Y. Ran, *Phys. Rev. B* **84**, 201104(R) (2011).
- [12] A. Rüegg, C. Mitra, A. A. Demkov, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **85**, 245131 (2012).
- [13] M. Gilbert, P. Zubko, R. Scherwitzl, and J.-M. Triscone, *Nat. Mater.* **11**, 195 (2012).
- [14] S. Middey, D. Meyers, M. Kareev, E. J. Moon, B. A. Gray, X. Liu, J. W. Freeland, and J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 261602 (2012).
- [15] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **74**, 035112 (2006).
- [16] R. Pentcheva and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **78**, 205106 (2008).
- [17] Z. Zhong and P. J. Kelly, *Europhys. Lett.* **84**, 27001 (2008).
- [18] Z. S. Popovic, S. Satpathy, and R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 256801 (2008).
- [19] M. Salluzzo *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166804 (2009).
- [20] V. Pardo and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **81**, 245117 (2010).
- [21] V. Pardo and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **81**, 035111 (2010).
- [22] K. Schwarz and P. Blaha, *Comput. Mater. Sci.* **28**, 259 (2003).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [26] I. Solovyev, N. Hamada, and K. Terakura, *Phys. Rev. B* **53**, 7158 (1996).
- [27] E. Pavarini, S. Biermann, A. Poteryaev, A. Lichtenstein, A. Georges, and O. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 176403 (2004).
- [28] S. V. Streltsov, A. Mylnikova, A. Shorikov, Z. Pchelkina, D. Khomskii, and V. Anisimov, *Phys. Rev. B* **71**, 245114 (2005).
- [29] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.111.126804> for details on lattice relaxations and dependence on U .
- [30] J. W. Freeland, J. Liu, M. Kareev, B. Gray, J. W. Kim, P. Ryan, R. Pentcheva, and J. Chakhalian, *Europhys. Lett.* **96**, 57004 (2011).
- [31] The orbital polarization is quenched to t_{2g} only for strong compression of the c lattice constant.
- [32] K. Sun, Z. Gu, H. Katsura, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236803 (2011).
- [33] C. Wu, D. Bergman, L. Balents, and S. Das Sarma, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 070401 (2007).
- [34] X. Hu, A. Rüegg, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **86**, 235141 (2012).
- [35] D. L. Bergman, C. Wu, and L. Balents, *Phys. Rev. B* **78**, 125104 (2008).
- [36] C. Weeks and M. Franz, *Phys. Rev. B* **85**, 041104 (2012).
- [37] F. Wang and Y. Ran, *Phys. Rev. B* **84**, 241103 (2011).
- [38] J.-M. Hou, *Commun. Theor. Phys.* **52**, 247 (2009).
- [39] D. Green, L. Santos, and C. Chamon, *Phys. Rev. B* **82**, 075104 (2010).
- [40] H. Katsura, I. Maruyama, A. Tanaka, and H. Tasaki, *Europhys. Lett.* **91**, 57007 (2010).
- [41] L. Fu, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 106802 (2011).
- [42] M. Kargarian and G. A. Fiete, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 156403 (2013).
- [43] R.-J. Slager, A. Mesaros, V. Juricic, and J. Zaanen, *Nat. Phys.* **9**, 98 (2013).

Supplemental material: Massive symmetry breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$ quantum wells: a three-orbital, strongly correlated generalization of graphene

David Doennig,¹ Warren E. Pickett,² and Rossitza Pentcheva¹

¹*Department of Earth and Environmental Sciences,
Section Crystallography and Center of Nanoscience,
University of Munich, Theresienstr. 41, 80333 Munich, Germany*

²*Department of Physics, University of California Davis, One Shields Avenue, Davis, CA 95616, U.S.A.*
(Dated: June 17, 2013)

LATTICE RELAXATIONS IN $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ SLS

In (001) oriented LAO/STO superlattices with a stacking of AO and BO₂ layers of the perovskite lattice, a substantial buckling in the interfacial layers is reported [1] which is strongest for the interfacial TiO₂ layer and decays away from the interface. In contrast to the (001) SLs, (111) superlattices contain alternating AO₃ and B-layers. We have analyzed the vertical displacements of anions and cations for the $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ superlattices and the results are summarized in Fig. 1.

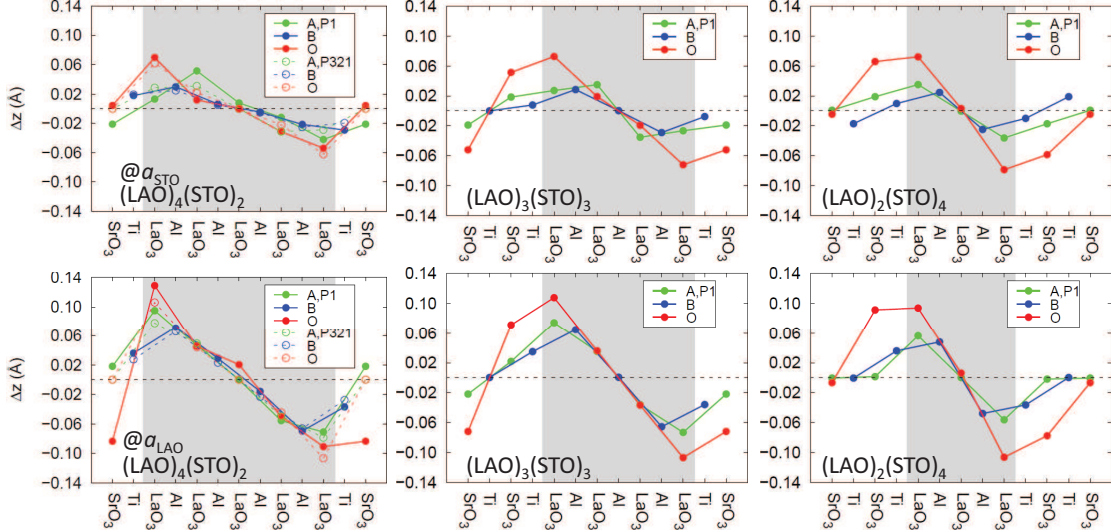


FIG. 1: Vertical displacements of anions and cations (A,B) upon relaxation in $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ SLs with an n-type interface with varied LAO and STO thickness. Upper/lower panels correspond to systems strained at a_{STO} and a_{LAO} .

Similar to the (001) SLs, oxygen relaxations are strongest close to the interface. The difference in vertical displacements of anions and cations in the interfacial AO₃ layers indicates buckling and hence lattice polarization. The highest Δz are obtained for the SL at a_{LAO} , however the absolute values are smaller than in (001) SLs [1].

INFLUENCE OF THE ON-SITE COULOMB REPULSION PARAMETER U ON THE ELECTRONIC PROPERTIES OF $(\text{LAO})_M/(\text{STO})_N(111)$ SLS

In the following we investigate the influence of U on the electronic ground state. We have selected $(\text{LAO})_4(\text{STO})_2$ at a_{STO} which exhibits a Dirac point for P321 symmetry, and a band gap with flat bands for P3 symmetry, when using $U = 5$ eV and $J = 0.7$ eV. The band structures for both cases as a function of U are presented in Figs. 2 and 3.

Within GGA ($U = 0$) we obtain for both symmetries a similar metallic solution, indicating that the observed electronic phases are driven by electronic correlation. For $U = 0$ the band structure shows a Dirac point at K that

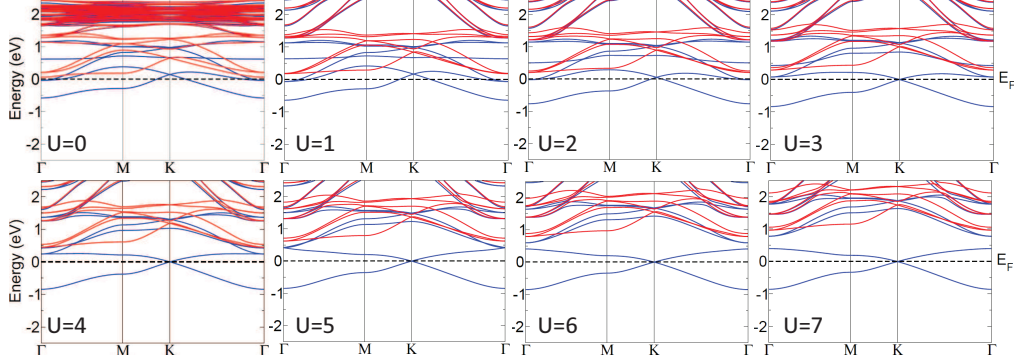


FIG. 2: Evolution of the band structure of $(\text{LAO})_4(\text{STO})_2$ (P321) at a_{STO} as a function of Hubbard U for $(\text{LAO})_4(\text{STO})_2$ in P321. U is varied between 0 and 7 eV in steps of 1 eV.

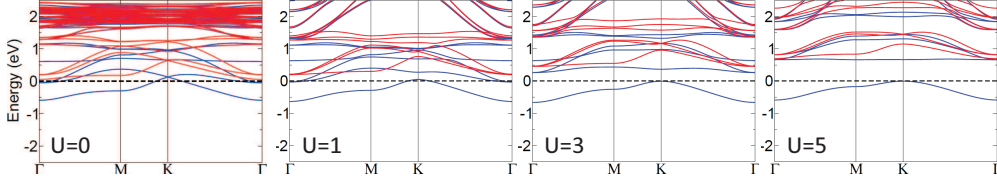


FIG. 3: Evolution of the band structure of $(\text{LAO})_4(\text{STO})_2$ (P321) at a_{STO} as a function of Hubbard U for $(\text{LAO})_4(\text{STO})_2$ in P3.

is above E_F due to simultaneous partial occupation of bands at Γ . Once U is switched on, the latter shift upwards and as soon as they are deoccupied (which happens between $U=2$ and 3 eV) the Dirac point at K is pinned at E_F and does not change with further increase of U . Similarly, in the P3 symmetry case the band gap is opened already at $U \sim 1$ eV. Further increase of U increases the size of the band gap, but does not affect the shape of bands. This further analysis shows the robustness of the Dirac point phase and the charge ordered Mott insulator phase as the size of U is changed through reasonable values.

-
- [1] R. Pentcheva and W.E. Pickett, Phys. Rev. B **78**, 205106 (2008).
 - [2] M. Huijben, A. Brinkman, G. Koster, G. Rijnders, H. Hilgenkamp, and D. A. Blank Adv. Mater. **21**, 1665 (2009).

6 Manuskript 3

Confinement-driven transitions between topological and Mott phases in $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M(111)$ superlattices

D. Doennig, W. E. Pickett, and R. Pentcheva,
Phys. Rev. B **89**, 121110(R) (2014).

Confinement-driven transitions between topological and Mott phases in $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M(111)$ superlattices

David Doennig,¹ Warren E. Pickett,² and Rossitza Pentcheva^{1,*}

¹Section Crystallography, Department of Earth and Environmental Sciences and Center of Nanoscience, University of Munich, Theresienstraße 41, 80333 Munich, Germany

²Department of Physics, University of California Davis, One Shields Avenue, Davis, California 95616, USA
(Received 3 August 2013; published 20 March 2014)

A set of broken-symmetry two-dimensional ground states is predicted in (111)-oriented $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M$ (N/M) superlattices, based on density functional theory calculations including a Hubbard U term. An unanticipated Jahn-Teller distortion with $d_{x^2-y^2}$ orbital polarization and a ferromagnetic Mott-insulating (and multiferroic) phase emerges in the double perovskite (1/1), that shows strong susceptibility to strain-controlled orbital engineering. The LaNiO_3 bilayer with graphene topology has a switchable multiferroic (ferromagnetic and ferroelectric) insulating ground state with inequivalent Ni sites. Beyond $N = 3$ the confined LaNiO_3 slab undergoes a metal-to-insulator transition through a half-semimetallic phase with conduction originating from the interfaces. Antiferromagnetic arrangements allow combining motifs of the bilayer and single trigonal layer band structures in designed artificial mixed phases.

DOI: 10.1103/PhysRevB.89.121110

PACS number(s): 73.21.Fg, 73.22.Gk, 75.70.Cn

Rare-earth nickelates RNiO_3 (RNO), with formal d^7 configuration, exhibit intriguing properties, e.g., a temperature-driven metal-to-insulator transition (MIT), related to the strongly distorted perovskite structure and the size of rare-earth ion R [1,2]. The origin of MIT is strongly debated: instead of the Jahn-Teller (JT) distortion that one may expect of an e_g^1 ion, charge order [3], a site-selective Mott transition [4], or a prosaic order-disorder origin [5] have been discussed.

Recently, LaNiO_3 (LNO), the only RNO representative that remains metallic at all temperatures [6], has been in the spotlight of research, due to the proposal that a cuprate-like behavior can be stabilized when confined in a superlattice (SL) with a band insulator, e.g., LaAlO_3 (LAO) [7]. However, despite intensive efforts the selective $d_{x^2-y^2}$ or d_{z^2} orbital polarization as a function of strain could only partially be realized [8]. Instead, density functional theory (DFT) studies on (001) SLs indicate that both e_g states contribute to the Fermi surface [9–11]. Nevertheless, these (001) SLs have proven to be a fruitful playground to explore low-dimensional phenomena such as a MIT due to confinement and Coulomb interaction [11–16].

The possibility of topologically nontrivial behavior is currently shifting the interest from the much studied (001) stacking of AO/BO_2 planes to the (111)-perovskite superlattices with a B/AO_3 sequence [17]. Theoretical work has concentrated on the LNO bilayer sandwiched between LAO, where two triangular NiO_6 octahedron layers form a buckled honeycomb lattice. Model Hamiltonian studies together with DFT calculations [18–21] have shown topological phases with a set of four symmetric (around band center) bands, two flat and two crossing, forming a Dirac point (DP) at K , with quadratic band touching points at Γ . First experiments [22] report the growth of $(\text{LNO})_N/(\text{LAO})_M(111)$ superlattices on mixed-terminated $\text{LAO}(111)$ surfaces with sheet resistance and activated transport, characteristic more of semiconductors

than the predicted Dirac-point semimetals [18–20], necessitating a thorough understanding of the evolution of properties with LNO and spacer thickness.

Based on material-specific DFT calculations, we uncover a rich set of electronic states in $(\text{LNO})_N/(\text{LAO})_M(111)$ SLs with varying thickness N and M . These range from a JT orbitally polarized phase in the 1/1 SL, unanticipated so far in nickelates and showing strong sensitivity to strain controlled orbital engineering, to a Dirac point Fermi surface where a band gap opens up due to symmetry breaking in 2/4, and finally, to an insulator-to-metal transition with increasing LNO thickness. Moreover, antiferromagnetic arrangements allow design of band structures combining features of the monolayer and bilayer systems. We discuss the mechanisms driving these symmetry-breaking transitions.

To explore the origin of this rich behavior we have performed DFT calculations, using the all-electron full-potential linearized augmented plane wave method as implemented in the WIEN2K code [23]. For the exchange-correlation functional we used the generalized gradient approximation (GGA) [24]. Static local electronic correlations were taken into account in the GGA+ U method [25,26]. Previous studies on nickelate bulk and superlattices have used U values between 3 and 8 eV [3,27,34]. Gou *et al.* [28] calculated a self-consistent $U_{\text{eff}} = 5.74$ eV, close to the value of 5.7 eV derived from fitting to XAS and XPS data. The main results in this study are obtained with $U = 5$ eV, $J = 0.7$ eV (Ni $3d$), $U = 8$ eV (La $4f$), but a systematic analysis of the influence of U is presented below. The lateral lattice constant is fixed to $a_{\text{LAO}} = 3.79$ Å, corresponding to growth on a $\text{LAO}(111)$ substrate used in the experiments mentioned above [22]. Octahedral tilts and distortions were fully considered when relaxing atomic positions, whether constrained to undistorted P321 symmetry (D_{3d} point group) or fully released to P1 symmetry.

The underlying symmetry, before charge, spin, or orbital ordering, is $C_3 \times \text{SU}(2)_{\text{spin}} \times \text{SU}(2)_{\text{orbit}} \times Z_2$, the latter expressing equivalence of the Ni sites (for $N > 1$). We introduce the (heuristic) separation $C_3 \times Z_2 \leftrightarrow D_{3d}$ because we will encounter

*pentcheva@lrz.uni-muenchen.de

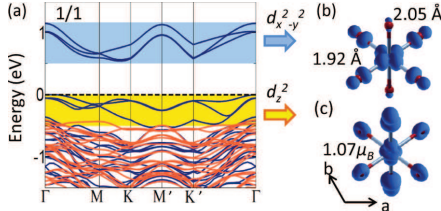


FIG. 1. (Color online) (a) Band structure (red/blue correspond to minority/majority states) and (b), (c) electron density distribution of the majority bands integrated in the shaded regions below and above E_F in (1/1), demonstrating the d_{z^2} ($d_{x^2-y^2}$) character of the occupied (unoccupied) bands and the ferro-orbital Jahn-Teller distorted insulating phase.

these (broken) symmetries separately. Consistent with earlier work on nickelates [4,20], we find ferromagnetic (FM) spin ordering to be favored in all cases studied (also with respect to noncollinear spin configurations), but we discuss some unusual metastable antiferromagnetic (AF) states later. As expected for Ni with an open e_g shell, spin-orbit effects are found to be negligible [29]. We proceed to determine the superlattice behavior versus LNO thickness.

1/1. An extreme and unanticipated orbital reconstruction occurs here, where the single Ni sheet forms a triangular lattice of second neighbors. Due to the ABC stacking of (111) planes in the fcc lattice, periodicity requires modeling in a (1/1)₃ unit cell, reflected in the set of three bands above and below E_F [Fig. 1(a)]. The C_3 symmetry that protects e_g orbital degeneracy is broken. As Figs. 1(b) and 1(c) show, an insulating FM ferro-orbital phase emerges with d_{z^2} orbital occupation along one of the cubic (001) axes, while the $d_{x^2-y^2}$ orbital remains unoccupied. The orbital order (OO) is accompanied by a Jahn-Teller distortion of the octahedron, with axial (equatorial) Ni-O distance of 2.05 (1.92) Å. This finding is unexpected, given that no JT distortion has been reported in the $RNiO_3$ system [3,4]. The mechanism of band gap opening in this FM OO Mott insulating (and multiferroic) state is distinct from the MIT in (001) oriented 1LNO/1LAO SLs, where the insulating state emerges due to splitting into two inequivalent Ni sites under tensile strain [11,12].

A more natural way to view this 1/1 system is as the double perovskite La_2NiAlO_6 , where the electropositive (non-transition-metal, here Al) cation gives up its electrons and becomes a bystander to the fcc sublattice of NiO_6 octahedra, as occurs in Ba_2NaOsO_6 [30]. The large U/W ratio (W is the bandwidth) enforces Mott physics, which is complemented by the JT distortion with occupied d_{z^2} symmetry “molecular orbitals” with large O participation and suppression of oxygen holes at the apical O [Figs. 1(b) and 1(c)]. The C_3 symmetry breaking due to the tetragonal JT distortion leads to inequivalent M , M' and K , K' points and to anisotropic d_{z^2} - d_{z^2} hopping to neighbors. The bandwidths are correspondingly narrow and k -path dependent, 0.15 eV along Γ - M and 0.5 eV along Γ - K . While the main features of the bands around E_F do not change dramatically, their separation and consequently the size of the band gap varies with U [cf. Fig. 2(b)]: for $U = 0$ eV the system

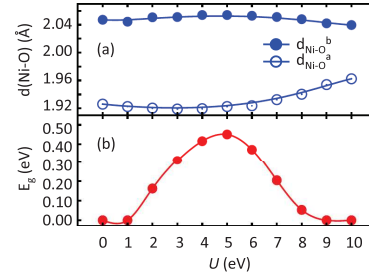


FIG. 2. (Color online) (a) Ni-oxygen (apical and basal) distances reflecting the Jahn-Teller distortion and (b) band gap as a function of U for $(LNO)_1/(LAO)_1(111)$.

is metallic due to hole pockets at Γ . The band gap opens for $U = 2$ eV and increases to 0.4 eV for $U = 5$ eV, followed by a decrease and a band gap collapse at $U = 9$ eV. This trend correlates with the size of Jahn-Teller distortion which also has a broad maximum around $U = 5$ eV [cf. Fig. 2(a)].

Unlike the initial prediction of Chaloupka and Khaliullin [7], only a weak orbital polarization was reported so far for (001)-oriented LNO superlattices [10–12,31]. Most recent experiments suggest exclusively positive values of $P = (n_{x^2-y^2} - n_{3z^2-r^2}) / (n_{x^2-y^2} + n_{3z^2-r^2})$, e.g., +9% for SLs on $SrTiO_3(001)$ [8]. In contrast, our calculations demonstrate that strong control of orbital polarization can be achieved in strained La_2NiAlO_6 with switching between d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbital occupation for compressive (a_{LAO}) and tensile (a_{STO}) strain within the (001) plane, respectively. Integrating over the antibonding states between -3.0 and E_F , the orbital polarization values are -44% and $+22\%$, respectively. For comparison, +9% were found for (001) SLs at a_{STO} , using the same approach [10]. We attribute this enhanced affinity to strain-induced orbital engineering to the all Al nearest neighbors and the resulting partial suppression of Ni-O covalency in the double perovskite as opposed to the (001) SL.

2/4 Ni bilayer. The 4LAO slab isolates the Ni bilayer to a two-dimensional system. Constraining lattice symmetry to P321, we reproduce the previously reported FM Dirac-point half-semimetal [18,19], shown in Fig. 3(a), that is characterized [20] by first- and second-neighbor hopping $t = 0.6$ eV, $t'/t \approx 0.1$. Allowing full lattice relaxation breaks “inversion” symmetry Z_2 and reduces the symmetry to P3, resulting in two inequivalent interfaces [Fig. 3(b)]: the Ni magnetic moment, 1.20 μ_B within P321, becomes 1.12 and 1.26 μ_B within P3. The asymmetry at the two interfaces is also reflected in NiO_6 octahedra with mildly different average Ni-O bond lengths of 1.93 vs 1.95 Å, respectively. This primarily breathing distortion (reminiscent of the bulk RNO and $(LNO)_1/(LAO)_1(001)$ SLs [11]) opens a gap of 0.06 eV at the K' point.

In the gapped state the system becomes multiferroic (ferroelectric and FM) with a great difference between majority and minority band gaps. The effect is similar to but much weaker than that in the t_{2g} system $(SrTiO_3)_2/(LAO)_4(111)$ where “charge order” opens a gap of 0.7 eV [32]. The spin density, displayed in Fig. 3(d), shows a mixed d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$

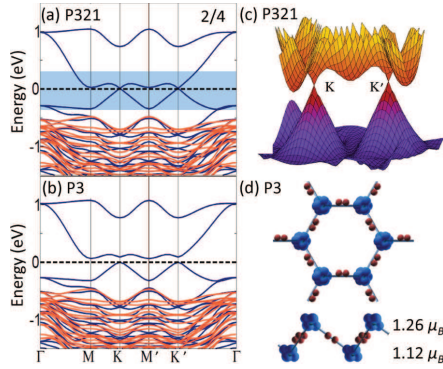


FIG. 3. (Color online) Majority (blue) and minority (red) band structures for the FM bilayer 2LNO/4LAO(111), within (a) P321 and (b) P3 symmetry. Symmetry breaking into two inequivalent Ni sites destroys the Dirac point by opening a gap of 0.06 eV at K and K' . (c) Three-dimensional band structure showing the Dirac cones around K and K' . (d) Top and a side view of the spin density distribution for P3. Note the disproportionation of Ni magnetic moments at the two interfaces and the strong contribution of O $2p$ states to the spin density.

character (hence weak orbital polarization) at the Ni sites as observed previously also for (001)-oriented LNO/LAO SLs [10,11] and a hybridization with O $2p$ states. Similarly to the (001)-oriented superlattices [11,12,33], the O $2p$ hole density (not shown here) connecting to Al across the interface is suppressed.

Calculations for a 2/2 superlattice display an overall similar band structure to the 2/4 system (Fig. 3), indicating that coupling of the LNO layers through LAO is largely suppressed already for $M = 2$.

We find that the Dirac-point band structure and spin polarization are robust with respect to variation of U in a broad window and persist even for $U = 0$ eV, the FM state being slightly more stable than the nonmagnetic system. The main effect of U is the enhancement of exchange splitting and the narrowing of the relevant bands around E_F . In contrast, the Coulomb repulsion term is a driving force for opening the band gap due to symmetry breaking and charge disproportionation of Ni in the bilayer structure: a first-order transition takes place at ~ 1 eV to a gapped phase that persists up to 6–7 eV, beyond which the band gap is closed and the “disproportionation,” as reflected in a breathing mode, is quenched (cf. Fig. 4). Similarly, a suppression of disproportionation was recently reported for bulk NdNiO₃ above $U = 8$ eV with a transition to a metallic spin-spiral state [34].

3/3 and 4/2. Increasing the LNO thickness to the dice lattice $N = 3$ [Fig. 5(a)] and to $N = 4$ [Fig. 5(b)] enhances the bandwidth and leads to an insulator-to-metal transition with a critical thickness $N_c = 3$. (LNO)₃/(LAO)₃ has a slight overlap of topologically disjoint bands at E_F , so the MIT with thickness proceeds through this half-semimetallic phase. In both cases the orbital degeneracy of e_g states (trigonal symmetry) is retained. Bands of the central Ni layers are shifted from E_F ,

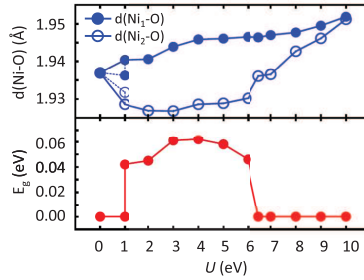


FIG. 4. (Color online) Breathing mode distortion of the two Ni sites (top) and band gap (bottom) as a function of U for (LNO)₂/(LAO)₄(111).

leaving fully polarized conduction to occur mainly through e_g states of interface Ni, i.e., two barely separated parallel fully spin-polarized two-dimensional electron gases (2DEGs).

AF configurations. Bulk nickelates $R\text{NiO}_3$ (except $R = \text{La}$) exhibit a magnetic ground state with a four-layer repeat $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ along the (111) direction where \uparrow/\downarrow denotes magnetic moments oriented up/down [35]. Related to this bulk magnetic order, we have investigated two metastable AF configurations for the 4/2 superlattice, $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ and $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$, 73 and 76 meV/Ni-Ni bond higher in energy than the FM 4/2, respectively. These energy differences involve lattice relaxations so they cannot be interpreted directly as magnetic exchange energies. Further noncollinear arrangements are discussed in the Supplemental Material [29]. The bands reflect weak electronic coupling between neighboring \uparrow and \downarrow layers, due to the energy mismatch of bands of opposite spin directions. Interestingly, the band structure of $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ [Fig. 5(c)] resembles that of 2/4, rather than the FM 4/2 ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), indicating that $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ can be considered as constructed from two oppositely oriented FM honeycomb bilayers $\uparrow\uparrow$ and $\downarrow\downarrow$ that are weakly coupled through the $\uparrow\downarrow$ link in the center. Asymmetry of the Ni sites in the outer/inner layers, reflected in the slight difference in magnetic moments (1.13 and 1.20 μ_B), results in a gap at K , somewhat larger than in the case of 2/4 (and 2/2) and makes this system an AF Peierls insulator composed of two spin-antialigned bilayers.

Another curious case is $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ [Fig. 5(d)], which is a low net moment ferrimagnet because \uparrow and \downarrow moments are inequivalent due to the layering. Here the band structure corresponds to an assemblage of the honeycomb bilayer ($\downarrow\downarrow$) weakly coupled to the two single triangular lattices (\uparrow) at the interfaces. The latter each produce a pair of occupied and unoccupied flat Hubbard bands of Mott insulating nature, separated by 1 eV. This larger gap and its bandwidth indicate weaker interaction of the single \uparrow layers through the antiparallel nickelate $\downarrow\downarrow$ bilayer than through the single LAO layer in 1/1 [Fig. 1(a)]. The $\downarrow\downarrow$ bilayer has the usual four-band structure of 2/4, where the symmetry breaking between the two layers (magnetic moments of 1.08 and 1.14 μ_B) opens a gap, but with one important difference: breaking of C_3 symmetry (in the single \uparrow layers, similarly to 1/1) results in the only case where degeneracy of bands at Γ is lifted.

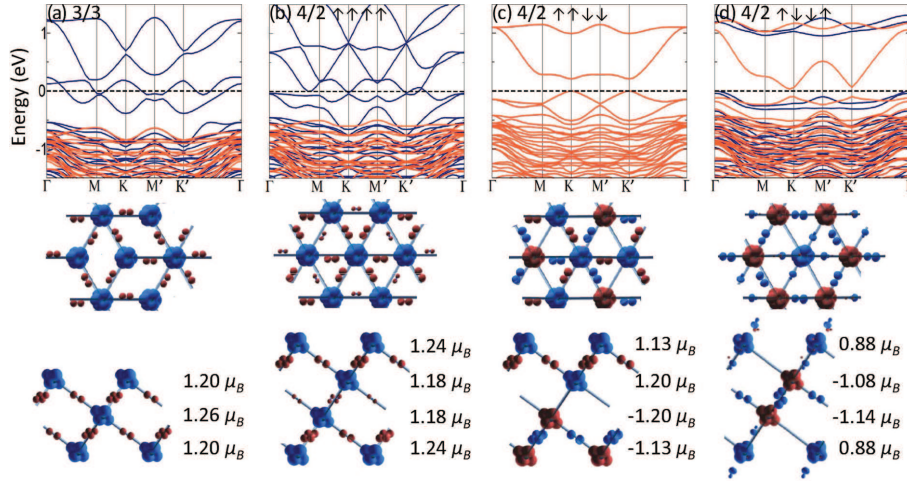


FIG. 5. (Color online) Majority (blue) and minority (red) band structures (above) and top and side views (below) of the spin density distribution for $N = 3-4$, in $(\text{LNO})_N/(\text{LAO})_M(111)$. (a), (b) Crossover to a FM semimetallic state for $N = 3,4$ with exclusively interface Ni contribution to the bands at E_F . (c), (d) AF coupling of the Ni layers for $N = 4$ $\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ and $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow$. Note that the former resembles the band structure of 2/4 [Fig. 3(b)], while the latter combines the band structures of a bilayer (2/4) and a single triangular layer (1/1) with a gap between the flat red bands of 1.0 eV. Red/blue corresponds to minority/majority states.

Comments. The progression with LNO thickness thus proceeds as follows: With no Ni nearest neighbors, the 1/1 superlattice is a double perovskite, with the narrow bandwidth driving a FM OO-JT Mott-insulating phase with d_{z^2} \uparrow orbitals occupied and all symmetries broken. This double perovskite is not only a rare realization of the JT effect in a nickelate system, but allows stronger control of orbital polarization with strain than so far achieved in the stoichiometrically equivalent $(\text{LNO})_1/(\text{LAO})_1(001)$ superlattices.

Whether separated by 2LAO or 4LAO, the (111) LNO bilayer is essentially the same 2D entity and becomes gapped due to the breaking of the Z_2 symmetry of the two Ni sites with a band gap of 0.06 eV, in good agreement with the experimental value of 0.095 eV, obtained from transport data [22]. Since real charge order does not occur [5], this symmetry-breaking transition is driven by electron-lattice coupling (Peierls mechanism), with some energy gain also from Hund's rule coupling. Our results on defect-free superlattices find Mott-insulating phases of different origin for $N = 1-2$, consistent with the high resistivities obtained in the transport measurements [22], where

some disorder is expected for polar layer growth on a mixed termination substrate. The 3LNO and 4LNO slabs are FM half-semimetal phases comprising a pair of fully spin-polarized 2DEGs at the interfaces. Thus, with increasing thickness the system undergoes a MIT, approaching the bulk nickelate with structure clamped to the LAO (111) lattice constant.

The rich spectrum of electronic phases uncovered in (111)-oriented LNO/LAO heterostructures as a function of LNO and LAO spacer thickness emerges due to symmetry breaking—spin polarization, orbital ordering, and Ni site symmetry breaking—and confinement. Atomic scale control of the thickness of both constituents, strain, and gating-driven doping of the layers opens possibilities to design artificial superlattices with exotic properties, from (Mott or Peierls) insulating, to parallel half-semimetallic 2DEGs, and possibly to topological phases.

R.P. and D.D. acknowledge financial support through the DFG SFB/TR80. W.E.P. was supported by US Department of Energy Grant No. DE-FG02-04ER46111.

- [1] G. Catalan, *Phase Transitions* **81**, 729 (2008).
- [2] S.-B. Lee, R. Chen, and L. Balents, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 016405 (2011).
- [3] I. I. Mazin, D. I. Khomskii, R. Lengsdorf, J. A. Alonso, W. G. Marshall, R. M. Ibberson, A. Podlesnyak, M. J. Martinez-Lope, and M. M. Abd-Elmeguid, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176406 (2007).
- [4] H. Park, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 156402 (2012).
- [5] Y. Quan, V. Pardo, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 216401 (2012).
- [6] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and C. Niedermayer, *Phys. Rev. B* **45**, 8209 (1992).
- [7] J. Chaloupka and G. Khaliullin, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 016404 (2008).
- [8] M. Wu, E. Benckiser, M. W. Haverkort, A. Frano, Y. Lu, U. Nwankwo, S. Brück, P. Audehm, E. Goering, S. Macke, V. Hinkov, P. Wochner, G. Christiani, S. Heinze, G. Logvenov,

- H.-U. Habermeier, and B. Keimer, *Phys. Rev. B* **88**, 125124 (2013).
- [9] P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O. K. Andersen, and K. Held, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 016401 (2009).
- [10] M. J. Han, X. Wang, C. A. Marianetti, and A. J. Millis, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 206804 (2011); **110**, 179904(E) (2013).
- [11] A. Blanca-Romero and R. Pentcheva, *Phys. Rev. B* **84**, 195450 (2011).
- [12] J. W. Freeland, J. Liu, M. Kareev, B. Gray, J. W. Kim, P. Ryan, R. Pentcheva, and J. Chakhalian, *Europhys. Lett.* **96**, 57004 (2011).
- [13] D. Puggioni, A. Filippetti, and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **86**, 195132 (2012).
- [14] A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V. K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier, and B. Keimer, *Science* **332**, 937 (2011).
- [15] A. Frano, E. Schierle, M. W. Haverkort, Y. Lu, M. Wu, S. Blanco-Canosa, U. Nwankwo, A. V. Boris, P. Wochner, G. Cristiani, H. U. Habermeier, G. Logvenov, V. Hinkov, E. Benckiser, E. Weschke, and B. Keimer, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106804 (2013).
- [16] J. Liu, S. Okamoto, M. van Veenendaal, M. Kareev, B. Gray, P. Ryan, J. W. Freeland, and J. Chakhalian, *Phys. Rev. B* **83**, 161102 (2011).
- [17] D. Xiao, W. Zhu, Y. Ran, N. Nagaosa, and S. Okamoto, *Nat. Commun.* **2**, 596 (2011).
- [18] A. Rüegg and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **84**, 201103 (2011).
- [19] K.-Y. Yang, W. Zhu, D. Xiao, S. Okamoto, Z. Wang, and Y. Ran, *Phys. Rev. B* **84**, 201104(R) (2011).
- [20] A. Rüegg, C. Mitra, A. A. Demkov, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **85**, 245131 (2012).
- [21] A. Rüegg, C. Mitra, A. A. Demkov, and G. A. Fiete, *Phys. Rev. B* **88**, 115146 (2013).
- [22] S. Middey, D. Meyers, M. Kareev, E. J. Moon, B. A. Gray, X. Liu, J. W. Freeland, and J. Chakhalian, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 261602 (2012).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna University of Technology, Vienna, 2001).
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **44**, 943 (1991).
- [26] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett, and K. Koepnick, *Phys. Rev. B* **79**, 035103 (2009).
- [27] G. Giovannetti, S. Kumar, D. Khomskii, S. Picozzi, and J. van den Brink, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 156401 (2009).
- [28] G. Gou, I. Grinberg, A. M. Rappe, and J. M. Rondinelli, *Phys. Rev. B* **84**, 144101 (2011).
- [29] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.89.121110> for details on the influence of spin-orbit coupling and noncollinear arrangements.
- [30] K.-W. Lee and W. E. Pickett, *Europhys. Lett.* **80**, 37008 (2007).
- [31] M. J. Han and M. van Veenendaal, *Phys. Rev. B* **85**, 195102 (2012).
- [32] D. Doennig, W. E. Pickett, and R. Pentcheva, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126804 (2013).
- [33] M. J. Han, C. A. Marianetti, and A. J. Millis, *Phys. Rev. B* **82**, 134408 (2010).
- [34] S. Prosandeev, L. Bellaiche, and J. Íñiguez, *Phys. Rev. B* **85**, 214431 (2012).
- [35] J. L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, and P. Lacorre, *Europhys. Lett.* **20**, 241 (1992).

Supplemental material:
Confinement-driven transitions between topological and Mott phases in
 $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M(111)$ superlattices

David Doennig,¹ Warren E. Pickett,² and Rossitza Pentcheva¹

¹*Section Crystallography, Department of Earth and Environmental Sciences and Center of Nanoscience,
University of Munich, Theresienstr. 41, 80333 Munich, Germany*

²*Department of Physics, University of California Davis,
One Shields Avenue, Davis, California 95616, U.S.A.*

(Dated: March 11, 2014)

INFLUENCE OF SPIN-ORBIT COUPLING IN $(\text{LNO})_2/(\text{LAO})_4(111)$ SLS

The influence of spin-orbit coupling was explored for the 2/4 superlattice, which exhibits a Dirac point for P321 symmetry, and a band gap for P3 symmetry. The band structures for $U = 5$ eV and $J = 0.7$ eV with magnetization pointing along the [001] and [100] direction are displayed in Fig. 1, respectively. As expected for an e_g system, the results show a negligible effect on the band structure. In particular for the system with P321 symmetry spin-orbit coupling does not open a gap at K , the Dirac point remains intact.

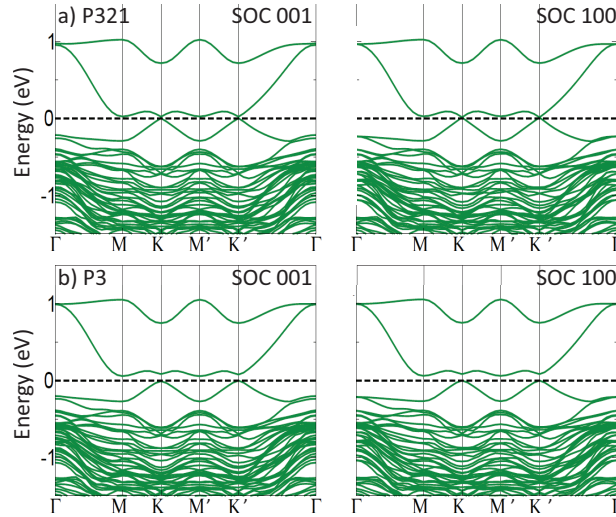


FIG. 1: Band structure of $(\text{LNO})_2/(\text{LAO})_4(111)$ SLs including spin-orbit coupling for out-of-plane and in-plane orientation of magnetization within a) P321 and b) P3 symmetry.

RELATIVE STABILITY OF COLLINEAR AND NON-COLLINEAR MAGNETIC ARRANGEMENTS

We have considered ferromagnetic, antiferromagnetic and non-collinear (NC) arrangements of magnetic moments for the 2/4 (Table I) and 4/2 (Table II) systems, using the WienNCM code [2]. The latter follow the magnetic structure proposed for rare earth nickelates where the magnetization rotates by 90° in subsequent layers [1]. All calculations were carried out using $U = 5$ eV and $J = 0.7$ eV applied on the Ni $3d$ states.

Since forces are not yet implemented in the WienNCM code, we used the fully relaxed structures of the corresponding ferromagnetic and antiferromagnetic cases obtained with the Wien2k code. For the 2/4 system the most stable NC solution was found using the relaxed positions of the ferromagnetic case. In case of the 4/2 system the lowest energy for $\uparrow \rightarrow \downarrow \leftarrow$ was obtained using the relaxed $\uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$ geometry. The results in Tab. I and Tab. II show, that in all

cases the collinear ferromagnetic solutions are most stable, followed by a competition of antiferromagnetic and NC configurations. We note that structural optimization is likely to further stabilize the NCM configurations.

The magnetic moments are also listed in the two tables. We note that the calculations are performed in P1 symmetry, leading to small differences in the inner and outer layers. The Ni orbital moments are never larger than $\sim 10^{-3} \mu_B$, consistent with the lack of effect on the band structure.

TABLE I: Relative stability ΔE with respect to the ferromagnetic ground state per unit cell (u.c.) and magnitude of magnetic moment of Ni for collinear and non-collinear arrangements in $(\text{LNO})_2/(\text{LAO})_4(111)$ SL.

Spin Orientation	Relative Energy $\Delta E(\text{eV})$	$ M $ (μ_B)
$\uparrow\uparrow$	0.0	1.06, 1.26
$\uparrow\downarrow$	0.662	1.08, 1.22
$\uparrow\rightarrow$	0.290	1.03, 1.27

TABLE II: Relative stability ΔE with respect to the ferromagnetic ground state per unit cell (u.c.) and magnitude of magnetic moments of Ni for collinear and non-collinear arrangements in $(\text{LNO})_4/(\text{LAO})_2(111)$ SLs.

Spin Orientation	Relative Energy $\Delta E(\text{eV})$	$ M $ (μ_B)
$\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$	0.0	1.20, 1.12, 1.13, 1.21
$\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$	0.227	1.08, 1.16, 1.16, 1.08
$\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$	0.147	0.88, 1.10, 1.02, 0.83
$\uparrow\rightarrow\downarrow\leftarrow$	0.146	0.94, 1.11, 1.03, 0.99

-
- [1] J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal, and P. Lacorre, Europhys. Lett. **20**, 241 (1992).
[2] R. Laskowski, G. K. H. Madsen, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **69**, 140408 (2004).

Literaturverzeichnis

- [1] M. Imada, A. Fujimori und Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. **70**, 1039 (1998).
- [2] A. von Hippel, Rev. Mod. Phys. **22**, 221 (1950).
- [3] E. Dagotto, Rev. Mod. Phys. **66**, 763 (1994).
- [4] A. P. Ramirez, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 8171 (1997).
- [5] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul und H. Y. Hwang, Nature **419**, 378 (2002).
- [6] A. Ohtomo und H. Y. Hwang, Nature **427**, 423 (2004).
- [7] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Ruetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone und J. Mannhart, Science **317**, 1196 (2007).
- [8] A. Brinkman, M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank und H. Hilgenkamp, Nature Mater. **6**, 493 (2007).
- [9] H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa und Y. Tokura, Nat. Mater. **11**, 103 (2012).
- [10] S. Thiel, G. Hammerl, A. Schmehl, C. W. Schneider und J. Mannhart, Science **313**, 1942 (2006).
- [11] M. Salluzzo, J. C. Cezar, N. B. Brookes, V. Bisogni, G. M. De Luca, C. Richter, S. Thiel, J. Mannhart, M. Huijben, A. Brinkman, G. Rijnders und G. Ghiringhelli, Phys. Rev. Lett. **102**, 166804 (2009).
- [12] D. A. Dikin, M. Mehta, C. W. Bark, C. M. Folkman, C. B. Eom und V. Chandrasekhar, Phys. Rev. Lett. **107**, 056802 (2011).
- [13] J. A. Bert, B. Kalisky, C. Bell, M. Kim, Y. Hikita, H. Y. Hwang und K. A. Moler, Nature Phys. **7**, 767 (2011).
- [14] L. Li, C. Richter, J. Mannhart und R. C. Ashoori, Nature Phys. **7**, 762 (2011).
- [15] G. Cheng, P. F. Siles, F. Bi, C. Cen, D. F. Bogorin, C. W. Bark, C. M. Folkman, J.-W. Park, C.-B. Eom, G. Medeiros-Ribeiro und J. Levy, Nature Nanotech. **6**, 343 (2011).

- [16] P. Moetakef, C. A. Jackson, J. Hwang, L. Balents, S. J. Allen und S. Stemmer, Phys. Rev. B **86**, 201102(R) (2012).
- [17] P. Moetakef, J. R. Williams, D. G. Ouellette, A. P. Kajdos, D. Goldhaber-Gordon, S. J. Allen und S. Stemmer, Phys. Rev. X **2**, 021014 (2012).
- [18] J. Y. Zhang, C. A. Jackson, R. Chen, S. Raghavan, P. Moetakef, L. Balents und S. Stemmer, Phys. Rev. B **89**, 075140 (2014).
- [19] R. Pentcheva und W. E. Pickett, Phys. Rev. B **74**, 035112 (2006).
- [20] R. Pentcheva und W. E. Pickett, Phys. Rev. B **78**, 205106 (2008).
- [21] Z. Zhong und P. J. Kelly, Europhys. Lett. **84**, 27001 (2008).
- [22] J. M. Rondineli, S. J. May und J. W. Freeland, MRS Bulletin **37**, 261 (2012).
- [23] D. G. Schlom, L.-Q. Chena, C. J. Fennie, V. Gopalana, D. A. Muller, X. Pana, R. Ramesh und R. Uecker, MRS Bulletin **39**, 118 (2014).
- [24] C. W. Bark, D. A. Felker, Y. Wang, Y. Zhang, H. W. Jang, C. M. Folkman, J. W. Park, S. H. Baek, H. Zhou, D. D. Fong, X. Q. Pan, E. Y. Tsymbal, M. S. Rzchowski und C. B. Eom, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**, 4720 (2011).
- [25] Z. S. Popovic, S. Satpathy und R. M. Martin, Phys. Rev. Lett. **101**, 256801 (2008).
- [26] K. Janicka, J. P. Velez und E. Y. Tsymbal, J. Appl. Phys. **103**, 07B508 (2008).
- [27] G. Herranz, F. Sanchez, N. Dix, M. Scigaj und J. Fontcuberta, Sci. Rep. **2**, 758 (2012).
- [28] D. Xiao, W. Zhu, Y. Ran, N. Nagaosa und S. Okamoto, Nat. Commun. **2**, 596 (2011).
- [29] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **61**, 2015 (1988).
- [30] J. B. Torrance, P. Lacorre, A. I. Nazzari, E. J. Ansaldo, and C. Niedermayer, Phys. Rev. B **45**, 8209(R) (1992).
- [31] J.-S. Zhou, J. B. Goodenough, B. Dabrowski, P. W. Klamut und Z. Bukowski, Phys. Rev. Lett. **84**, 526 (2000).
- [32] J. Chaloupka und G. Khaliullin, Phys. Rev. Lett. **100**, 016404 (2008).
- [33] P. Hansmann, X. Yang, A. Toschi, G. Khaliullin, O. K. Andersen und K. Held, Phys. Rev. Lett. **103**, 016401 (2009).
- [34] M. J. Han, Xin Wang, C. A. Marianetti und A. J. Millis, Phys. Rev. Lett. **107**, 206804 (2011).

- [35] A. Blanca-Romero und R. Pentcheva, Phys. Rev. B **84**, 195450 (2011).
- [36] J. W. Freeland, J. Liu, M. Kareev, B. Gray, J. W. Kim, P. Ryan, R. Pentcheva und J. Chakhalian, Europhys. Lett. **96**, 57004 (2011).
- [37] D. Puggioni, A. Filippetti und V. Fiorentini, Phys. Rev B **86**, 195132 (2012).
- [38] A. V. Boris, Y. Matiks, E. Benckiser, A. Frano, P. Popovich, V. Hinkov, P. Wochner, M. Castro-Colin, E. Detemple, V. K. Malik, C. Bernhard, T. Prokscha, A. Suter, Z. Salman, E. Morenzoni, G. Cristiani, H.-U. Habermeier und B. Keimer, Science **32**, 937 (2012).
- [39] A. Frano, E. Schierle, M. W. Haverkort, Y. Lu, M. Wu, S. Blanco-Canosa, U. Nwankwo, A. V. Boris, P. Wochner, G. Cristiani, H. U. Habermeier, G. Logvenov, V. Hinkov, E. Benckiser, E. Weschke und B. Keimer, Phys. Rev. Lett. **111**, 106804 (2013).
- [40] J. Liu, S. Okamoto, M. van Veenendaal, M. Kareev, B. Gray, P. Ryan, J. W. Freeland und J. Chakhalian, Phys. Rev. B **83**, 161102(R) (2011).
- [41] A. Rüegg und Gregory A. Fiete, Phys. Rev. B **84**, 201103(R) (2011).
- [42] K.-Y. Yang, W. Zhu, D. Xiao, S. Okamoto, Z. Wang und Y. Ran, Phys. Rev. B **84**, 201104(R) (2011).
- [43] A. Rüegg, C. Mitra, A. A. Demkov und G. A. Fiete, Phys. Rev. B **85**, 245131 (2012).
- [44] A. Rüegg, C. Mitra, A. A. Demkov und G. A. Fiete, Phys. Rev. B **88**, 115146 (2013).
- [45] S. Middey, D. Meyers, M. Kareev, E. J. Moon, B. A. Gray, X. Liu, J. W. Freeland und J. Chakhalian, Appl. Phys. Lett. **101**, 261602 (2012).
- [46] E. Schrodinger, Ann. Physik **79**, 361 (1925).
- [47] M. Born und J. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).
- [48] P. Hohenberg und W. Kohn, Phys. Rev. B **76**, 6062 (1964).
- [49] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [50] U. von Barth und L. Hedin, J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [51] S. H. Vosko, L. Wilk und N. Nussair. Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [52] J. P. Perdew und Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [53] D. M. Ceperley und B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

- [54] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [55] B. H. Brandow, Adv. Phys. **26**, 651 (1977).
- [56] V. I. Anisimov, J. Zaanen und O.K. Andersen, Phys. Rev B **44**, 943 (1991).
- [57] E. R. Ylvisaker, W. E. Pickett und K. Koepernik, Phys. Rev. B **79**, 035103 (2009).
- [58] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [59] O.K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [60] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasicka und J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Univ. Wien, Austria), 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [61] H. J. Monkhorst und J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [62] R. Chen, S. Lee und L. Balents, Phys. Rev. B **87**, 161119(R) (2013).
- [63] J. B. Goodenough und J. S. Zhou, J. Mater. Chem. **17**, 2394 (2007).
- [64] M. L. Medarde, J. Phys.: Condens. Matter **9**, 1676 (1997).
- [65] J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal und P. Lacorre, Europhys. Lett. **20**, 241 (1992).

Liste der Publikationen

- [1] D. Doennig, S. Baidya, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Design of Mott and topological phases on buckled 3d-oxide honeycomb lattices*, submitted to Phys. Rev. Lett.
- [2] S. Middey, D. Meyers, D. Doennig, M. Kareev, X. Liu, Y. Cao, P. J. Ryan, R. Pentcheva, J. W. Freeland and J. Chakhalian, *Mott electrons in an artificial graphenelike crystal of rare-earth nickelate*, accepted in Phys. Rev. Lett.
- [3] D. Doennig and R. Pentcheva, *Control of orbital reconstruction in $(\text{LaAlO}_3)_M/(\text{SrTiO}_3)_N(001)$ quantum wells by strain and confinement*, Sci. Rep. **5**, 7909 (2015).
- [4] Zi-An Li, N. Fontaina-Troitino, A. Kovács, S. Liebana-Vinas, M. Spasova, R. E. Dunin-Borkowski, M. Müller, D. Doennig, R. Pentcheva, M. Farle and V. Salgueirino, *Electrostatic doping as a source for robust ferromagnetism at the interface between antiferromagnetic cobalt oxides*, Sci. Rep. **5**, 7997 (2015).
- [5] D. Doennig, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Confinement-driven transitions between topological and Mott phases in $(\text{LaNiO}_3)_N/(\text{LaAlO}_3)_M(111)$ superlattices*, Phys. Rev. B **89**, 121110(R) (2014).
- [6] E. Lesne, N. Reyren, D. Doennig, R. Mattana, H. Jaffres, V. Cros, F. Petroff, F. Choueikani, P. Ohresser, R. Pentcheva, A. Barthelémy and M. Bibes, *Suppression of the critical thickness threshold for conductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface*, Nat. Commun. **5**, 4291 (2014).
- [7] D. Doennig, W. E. Pickett and R. Pentcheva, *Massive symmetry breaking in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3(111)$ quantum wells: a three-orbital, strongly correlated generalization of graphene*, Phys. Rev. Lett. **111**, 126804 (2013).
- [8] A. X. Gray, J. Minar, L. Plucinski, M. Huijben, A. Bostwick, E. Rotenberg, S.-H. Yang, J. Braun, A. Winkelmann, G. Conti, D. Eiteneer, A. Rattanachata, A. A. Greer, J. Ciston, C. Ophus, G. Rijnders, D. H. A. Blank, D. Doennig, R. Pentcheva, J. B. Kortright, C. M. Schneider, H. Ebert and C. S. Fadley, *Momentum-resolved electronic structure at a buried interface from soft X-ray standing-wave angle-resolved photoemission*, Europhys. Lett. **104**, 17004 (2013).